

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
26. Juni 2008 (26.06.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/074687 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08L 77/00 (2006.01) C08L 67/00 (2006.01)
C08L 77/06 (2006.01) C08L 69/00 (2006.01)
C08L 51/06 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/063662

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. Dezember 2007 (11.12.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
06126514.6 19. Dezember 2006 (19.12.2006) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WEBER, Martin**
[DE/DE]; Diedesfelder Str. 26, 67487 Maikammer (DE).
HOPFENSPIRGER, Xaver [DE/DE]; Pommernstr.
12, 67454 Hassloch (DE). **FUNKHAUSER, Steffen**
[DE/DE]; Konrad-Adenauer-Allee 82 A, 68519 Viernheim
(DE). **HECKMANN, Walter** [DE/DE]; Geiersbergstr.
2, 69469 Weinheim (DE). **SCHNORR, Jörg** [DE/DE];
Magdeburger Str. 36, 67071 Ludwigshafen (DE). **FER-
NANDEZ RODILES, Raquel** [ES/DE]; Berlinerstr.
5, 68161 Mannheim (DE). **KLENZ, Rainer** [DE/DE];

Diedesfelderstr. 26, 67487 Maikammer (DE). **STAW-
ITZKI, Hagen** [DE/DE]; Ettlinger Str. 17, 76137
Karlsruhe (DE). **BRUCHMANN, Bernd** [DE/DE]; Bahn-
hofstr. 58, 67251 Freinsheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF SE**; 67056 Lud-
wigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE,
EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID,
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN,
MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV,
SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,
ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

(54) Title: THERMOPLASTIC MOULDING COMPOSITIONS HAVING IMPROVED DUCTILITY

(54) Bezeichnung: THERMOPLASTISCHE FORMMASSEN MIT VERBESSERTER DUKTILITÄT

(57) Abstract: Thermoplastic moulding compositions comprising: A) from 40 to 96% by weight of a partly aromatic polyamide, B) from 2 to 30% by weight of a copolymer of B₁) from 35 to 89.9% by weight of ethylene, B₂) from 10 to 60% by weight of 1-octene or 1-butene or propylene or a mixture thereof and B₃) from 0.05 to 5% by weight of functional monomers selected from the group consisting of carboxylic acid, carboxylic anhydride, carboxylic ester, carboxamide, carboximide, amino, hydroxyl, epoxide, urethane and oxazoline groups and mixtures thereof, C) from 1 to 50% by weight of fibrous or particulate fillers or mixtures thereof, D) from 0.1 to 10% by weight of D₁) at least one highly branched or hyperbranched polycarbonate having an OH number of from 1 to 600 mg of KOH/g of polycarbonate (in accordance with DIN 53240, Part 2) or D₂) at least one highly branched or hyperbranched polyester of the A_xB_y type where x is at least 1.1 and y is at least 2.1 or a mixture thereof, E) from 0 to 15% by weight of an electrically conductive additive, F) from 0 to 30% by weight of further additives, where the sum of the percentages by weight of the components A) to F) is 100%.

(57) Zusammenfassung: Thermoplastische Formmassen enthaltend: A) 40 bis 96 Gew.-% eines teilaromatischen Polyamids, B) 2 bis 30 Gew.-% eines Copolymerisates aus B₁) 35 bis 89,9 Gew.-% Ethylen, B₂) 10 bis 60 Gew.-% 1 -Octen oder 1 -Buten oder Propylen oder deren Mischungen und B₃) 0,05 bis 5 Gew.-% funktioneller Monomere, wobei die funktionellen Monomeren ausgewählt sind aus der Gruppe der Carbonsäure-, Carbonsäureanhydrid-, Carbonsäureester-, Carbonsäureamid-, Carbonsäureimid-, Amino-, Hydroxyl-, Epoxid-, Urethan- oder Oxazolingruppen oder deren Mischungen, C) 1 bis 50 Gew.-% faser- oder teilchenförmiger Füllstoffe oder deren Mischungen D) 0,1 bis 10 Gew.-% D₁) mindestens eines hoch- oder hypervverzweigten Polycarbonates mit einer OH-Zahl von 1 bis 600 mg KOH/g Polycarbonat (gemäß DIN 53240, Teil 2) oder D₂) mindestens eines hoch- oder hypervverzweigten Polyesters des Typs A_xB_y mit x mindestens 1,1 und y mindestens 2,1 oder deren Mischungen, E) 0 bis 15 Gew.-% eines elektrisch leitfähigen Additivs, F) 0 bis 30 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe, wobei die Summe der Gewichtsprozente der Komponenten A) bis F) 100 % ergibt.

WO 2008/074687 A2

Thermoplastische Formmassen mit verbesserter Duktilität

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen enthaltend

- A) 40 bis 96 Gew.-% eines teilaromatischen Polyamids,
- B) 2 bis 30 Gew.-% eines Copolymerisates aus
 - B₁) 35 bis 89,9 Gew.-% Ethylen,
 - B₂) 10 bis 60 Gew.-% 1-Octen oder 1-Buten oder Propylen oder deren Mischungen und
 - B₃) 0,05 bis 5 Gew.-% funktioneller Monomere, wobei die funktionellen Monomeren ausgewählt sind aus der Gruppe der Carbonsäure-, Carbonsäureanhydrid-, Carbonsäureester-, Carbonsäureamid-, Carbonsäureimid-, Amino-, Hydroxyl-, Epoxid-, Urethan- oder Oxazolingruppen oder deren Mischungen,
- C) 1 bis 50 Gew.-% faser- oder teilchenförmiger Füllstoffe oder deren Mischungen
- D) 0,1 bis 10 Gew.-%
 - D₁) mindestens eines hoch- oder hyperverzweigten Polycarbonates mit einer OH-Zahl von 1 bis 600 mg KOH/g Polycarbonat (gemäß DIN 53240, Teil 2) oder
 - D₂) mindestens eines hoch- oder hyperverzweigten Polyesters des Typs A_xB_y mit x mindestens 1,1 und y mindestens 2,1 oder deren Mischungen,
- E) 0 bis 15 Gew.-% eines elektrisch leitfähigen Additivs,
- F) 0 bis 30 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe,

wobei die Summe der Gewichtsprozent der Komponenten A) bis F) 100 % ergibt.

Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung derartiger Formmassen zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art und die hierbei erhältlichen Formkörper, vorzugsweise Kfz-Karosserieteile jeglicher Art.

Polymerblends auf Basis von Polyamiden und Polyphenylenethern finden aufgrund ihrer hohen Wärmeformbeständigkeit Verwendung als Werkstoff für Karosserieteile.

Solche Produkte werden z.B. von der Fa. GEP als Noryl®GTX vertrieben. Nachteilig für die Verwendung als Karosseriewerkstoff ist der vergleichsweise hohe Abfall der Steifigkeit unter Umgebungsbedingungen.

- 5 In der DE-A 101 49 152 werden thermoplastische Formmassen auf Basis von Polyamiden, Ppropfkautschuken vom ABS-Typ und feinteiligen Füllstoffen als Werkstoff für Karosserieteile beschrieben. Solche Produkte werden z.B. von der Fa. Lanxess unter dem Produktnamen Triax® vermarktet. Während die Steifigkeit dieser Produkte höher als von Noryl®GTX ist, ist die Zähigkeit dieses Materials in den meisten Fällen nicht
- 10 ausreichend.

Aus der WO 2004/056919 sind leitfähige thermoplastische Formmassen bekannt, die Mischungen verschiedener Leitfähigkeitszusätze enthalten.

- 15 Aus der WO 2004/048452 sind leitfähige thermoplastische Formmassen auf Basis von Polyamiden, Ppropfcopolymere und Antistatika bekannt. Diese Produkte weisen ebenfalls geringe Schlagzähigkeit auf.

- Aus der WO 2006/42705 sind PA-Formmassen bekannt, welche hoch- oder hyperverzweigte Polymere als Fließverbesserer enthalten.
- 20

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, thermoplastische PA-Formmassen zur Verfügung zu stellen, welche eine verbesserte Fließfähigkeit sowie Entformbarkeit und gleichzeitig eine bessere Tieftemperaturzähigkeit aufweisen.

- 25 Diese Aufgabe wird durch die eingangs definierten Formmassen erfüllt. Bevorzugte Ausführungsformen sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

- Überraschenderweise weisen die erfindungsgemäßen Formmassen neben der verbesserten Fließfähigkeit auch eine deutlich verbesserte Duktilität bei -30°C auf.
- 30

Als Komponente A) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 40 bis 96, vorzugsweise 45 bis 92 und insbesondere 50 bis 91 Gew.-% mindestens eines teilaromatischen Polyamides.

- 35 Bevorzugt sind solche teilaromatischen Copolyamide wie PA 6/6T und PA 66/6T, deren Triamingehalt weniger als 0,5, vorzugsweise weniger als 0,3 Gew.-% beträgt (siehe EP-A 299 444).

- 40 Die Herstellung der bevorzugten teilaromatischen Copolyamide mit niedrigem Triamingehalt kann nach den in den EP-A 129 195 und 129 196 beschriebenen Verfahren erfolgen.

Als Komponente A) enthalten die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen mindestens ein teilaromatisches Copolyamid mit dem im folgenden beschriebenen Aufbau:

5

Die teilaromatischen Copolyamide A) enthalten als Komponente a₁) 40 bis 90 Gew.-% Einheiten, die sich von Terephthalsäure und Hexamethylendiamin ableiten. Ein geringer Anteil der Terephthalsäure, vorzugsweise nicht mehr als 10 Gew.-% der gesamten eingesetzten aromatischen Dicarbonsäuren können durch Isophthalsäure oder andere
10 aromatische Dicarbonsäuren, vorzugsweise solche, in denen die Carboxylgruppen in para-Stellung stehen, ersetzt werden.

Neben den Einheiten, die sich von Terephthalsäure und Hexamethylendiamin ableiten, enthalten die teilaromatischen Copolyamide Einheiten, die sich von ϵ -Caprolactam ableiten (a₂) und/oder Einheiten, die sich von Adipinsäure und Hexamethylendiamin
15 (a₃) ableiten.

Der Anteil an Einheiten, die sich von ϵ -Caprolactam ableiten, beträgt maximal 50 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%, insbesondere 25 von 40 Gew.-%, während der Anteil an Einheiten, die sich von Adipinsäure und Hexamethylendiamin ableiten, bis zu 60 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 60 Gew.-% und insbesondere 35 bis
20 55 Gew.-% beträgt.

Die Copolyamide können auch sowohl Einheiten von ϵ -Caprolactam als auch Einheiten von Adipinsäure und Hexamethylendiamin enthalten; in diesem Fall ist darauf zu achten, dass der Anteil an Einheiten, die frei von aromatischen Gruppen sind, mindestens 10 Gew.-% beträgt, vorzugsweise mindestens 20 Gew.-%. Das Verhältnis der Einheiten, die sich von ϵ -Caprolactam und von Adipinsäure und Hexamethylendiamin ableiten, unterliegt dabei keiner besonderen Beschränkung.
25

30

Als besonders vorteilhaft für viele Anwendungszwecke haben sich Polyamide mit 50 bis 80, insbesondere 60 bis 75 Gew.-% Einheiten, die sich von Terephthalsäure und Hexamethylendiamin ableiten (Einheiten a₁)) und 20 bis 50, vorzugsweise 25 bis 40 Gew.-% Einheiten, die sich von ϵ -Caprolactam ableiten (Einheiten a₂)), erwiesen.
35

35

Neben den vorstehend beschriebenen Einheiten a₁) bis a₃) können die erfindungsgemäßen teilaromatischen Copolyamide noch untergeordnete Mengen, vorzugsweise nicht mehr als 15 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 10 Gew.-% an weiteren Polyamidbausteinen (a₄) enthalten, wie sie von anderen Polyamiden bekannt sind. Diese Bausteine können sich von Dicarbonsäuren mit 4 bis 16 Kohlenstoffatomen und aliphatischen oder cycloaliphatischen Diaminen mit 4 bis 16 Kohlenstoffatomen sowie von Aminocarbonsäuren bzw. entsprechenden Lactamen mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen
40

ableiten. Als geeignete Monomere dieser Typen seien hier nur Suberinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure oder Isophthalsäure als Vertreter der Dicarbonsäuren, 1,4-Butandiamin, 1,5-Pentandiamin, Piperazin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 2,2-(4,4'-Diaminodicyclohexyl)propan oder 3,3'-Dimethyl-4,4'-Diaminodicyclohexylmethan als
5 Vertreter der Diamine und Capryllactam, Önanthlactam, Omega-Aminoundecansäure und Laurinlactam als Vertreter von Lactamen bzw. Aminocarbonsäuren genannt.

Die Schmelzpunkte der teilaromatischen Copolyamide A) liegen im Bereich von 260 bis über 300°C, wobei dieser hohe Schmelzpunkt auch mit einer hohen Glasübergangs-
10 temperatur von in der Regel mehr als 75, insbesondere mehr als 85°C verbunden ist.

Binäre Copolyamide auf der Basis von Terephthalsäure, Hexamethylendiamin und ε-Caprolactam weisen bei Gehalten von etwa 70 Gew.-% an Einheiten, die sich von Terephthalsäure und Hexamethylendiamin ableiten, Schmelzpunkte im Bereich von
15 300°C und eine Glasübergangstemperatur von mehr als 110°C auf.

Binäre Copolyamide auf der Basis von Terephthalsäure, Adipinsäure und Hexamethylendiamin (HMD) erreichen bereits bei niedrigeren Gehalten von etwa 55 Gew.-% Einheiten aus Terephthalsäure und Hexamethylendiamin Schmelzpunkte von 300°C und
20 mehr, wobei die Glasübergangstemperatur nicht ganz so hoch liegt wie bei binären Copolyamiden, die anstelle von Adipinsäure bzw. Adipinsäure/HMD ε-Caprolactam enthalten.

Die Herstellung der teilaromatischen Copolyamide A) kann z.B. nach dem in den EP-A 129 195 und EP-A 129 196 sowie EP-A 299 444 beschriebenen Verfahren erfolgen.
25

Die Viskositätszahl, gemessen als 0,5 %ige Lösung (0,5 g/100 ml) in 96 Gew.-% H₂SO₄ bei 23°C, beträgt im allgemeinen von 100 bis 300, vorzugsweise 110 bis 250 ml/g gemäß ISO 307.
30

Es können auch Mischungen obiger Polyamide eingesetzt werden.

Als Komponente B) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 2 bis 30, vorzugsweise 3 bis 25 und insbesondere 4 bis 20 Gew.-% eines Copolymerisates aus
35

- B₁) 35 bis 89,9 Gew.-% Ethylen,
- B₂) 10 bis 60 Gew.-% 1-Octen oder 1-Buten oder Propylen oder deren Mischungen und
- B₃) 0,05 bis 5 Gew.-% funktioneller Monomere, wobei die funktionellen Monomeren ausgewählt sind aus der Gruppe der Carbonsäure-, Carbonsäureanhydrid-, Carbonsäureester-, Carbonsäureamid-, Carbonsäureimid-, Amino-, Hydroxyl-, Epoxid-, Urethan- oder Oxazolingruppen oder deren Mischungen.
40

Der Anteil der funktionellen Gruppen B₃) beträgt 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,2 bis 4 und insbesondere 0,3 bis 3,5 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% B).

- 5 Besonders bevorzugte Komponenten B₃) sind aus einer ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure oder einem funktionellen Derivat einer solchen Säure aufgebaut.

- 10 Grundsätzlich eignen sich alle primären, sekundären und tertiären C₁-C₁₈-Alkylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure, doch werden Ester mit 1 - 12 C-Atomen, insbesondere mit 2 - 10 C-Atomen bevorzugt.

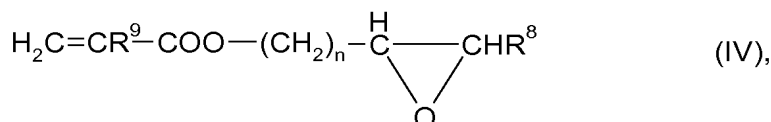
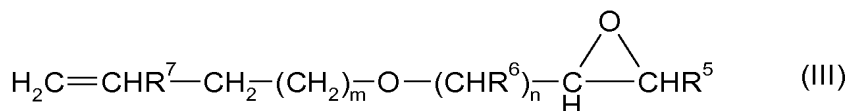
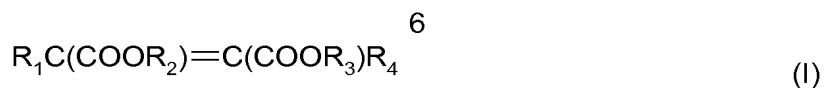
- 15 Beispiele hierfür sind Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-, i-Butyl- und t-Butyl-, 2-Ethylhexyl-, Octyl- und Decylacrylate bzw. die entsprechenden Ester der Methacrylsäure. Von diesen werden n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat besonders bevorzugt.

- 20 Anstelle der Ester oder zusätzlich zu diesen können in den Olefinpolymerisaten auch säurefunktionelle und/oder latent säurefunktionelle Monomere ethylenisch ungesättigter Mono- oder Dicarbonsäuren oder Epoxygruppen aufweisende Monomere enthalten sein.

- 25 Als weitere Beispiele für Monomere B₃) seien Acrylsäure, Methacrylsäure, tertiäre Alkylester dieser Säuren, insbesondere tert.-Butylacrylat und Dicarbonsäuren wie Maleinsäure und Fumarsäure oder Derivate dieser Säuren sowie deren Monoester genannt.

- 30 Als latent säurefunktionelle Monomere sollen solche Verbindungen verstanden werden, die unter den Polymerisationsbedingungen bzw. bei der Einarbeitung der Olefinpolymerisate in die Formmassen freie Säuregruppen bilden. Als Beispiele hierfür seien Anhydride von Dicarbonsäuren mit bis zu 20 C-Atomen, insbesondere Maleinsäureanhydrid und tertiäre C₁-C₁₂-Alkylester der vorstehend genannten Säuren, insbesondere tert.-Butylacrylat und tert.-Butylmethacrylat angeführt.

- 35 Die säurefunktionellen bzw. latent säurefunktionellen Monomeren und die Epoxygruppen-enthaltenden Monomeren werden vorzugsweise durch Zugabe von Verbindungen der allgemeinen Formeln I - IV zum Monomerengemisch in die Olefinpolymerisate eingebaut.



- 5 wobei die Reste R¹ - R⁹ Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen darstellen und m eine ganze Zahl von 0 bis 20 und n eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist.

Bevorzugt für R¹ - R⁷ ist Wasserstoff, für m der Wert 0 oder 1 und für n der Wert 1. Die entsprechenden Verbindungen sind Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid,
10 bzw. Alkenylglycidylether oder Vinylglycidylether.

Bevorzugte Verbindungen der Formeln I, II, III und IV sind Maleinsäure und Maleinsäureanhydrid als Komponente B₃) und Epoxygruppen-enthaltende Ester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, wobei Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat (als Komponente B₃) besonders bevorzugt werden.
15

Besonders bevorzugt sind Olefinpolymerisate aus

- | | |
|--------------|--|
| 50 bis 89,8 | Gew.-% Ethylen, vorzugsweise 55 bis 85,7, |
| 20 10 bis 50 | Gew.-% 1-Buten, vorzugsweise 14 bis 44, |
| 0,2 bis 2 | Gew.-% Acrylsäure oder Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid, bevorzugt von 0,3 bis 1 Gew.-%, |
| | oder |
| 40 bis 69,9 | Gew.-% Ethylen, vorzugsweise 50 bis 64,9, |
| 25 30 bis 60 | Gew.-% 1-Octen, vorzugsweise 35 bis 49, |
| 0,05 bis 2 | Gew.-% Acrylsäure oder Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid, bevorzugt von 0,1 bis 1 Gew.-%, |

Die Herstellung der vorstehend beschriebenen Ethylencopolymeren kann nach an sich bekannten Verfahren erfolgen, vorzugsweise durch statistische Copolymerisation unter hohem Druck und erhöhter Temperatur.
30

Der Schmelzindex der Ethylencopolymeren liegt im allgemeinen im Bereich von 1 bis 80 g/10 min (gemessen bei 190°C und 2,16 kg Belastung).

- 5 Das Molekulargewicht dieser Ethylen- α -Olefin-Copolymere liegt zwischen 10.000 und 500.000 g/mol, bevorzugt zwischen 15.000 und 400.000 g/mol (M_n , bestimmt mittels GPC in 1,2,4-Trichlorbenzol mit PS-Eichung).

- 10 In einer besonderen Ausführungsform werden mittels sog. „single site catalysts“ hergestellte Ethylen- α -Olefin-Copolymere eingesetzt. Weitere Einzelheiten können der US 5,272,236 entnommen werden. In diesem Fall weisen die Ethylen- α -Olefin-Copolymere eine für Polyolefine enge Molekulargewichtsverteilung kleiner 4, vorzugsweise kleiner 3,5 auf.

- 15 Bevorzugt eingesetzte Handelsprodukte B sind Exxelor® VA 1801 oder 1803, Kraton® G 1901 FX oder Fusabond® N NM493 D der Firmen Exxon, Kraton und DuPont sowie Tafmer®MH 7010 der Firma Mitsui.

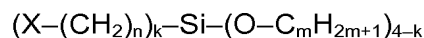
- 20 Selbstverständlich können auch Mischungen der vorstehend aufgeführten Kautschuktypen eingesetzt werden.

- 25 Als faser- oder teilchenförmige Füllstoffe C) seien Kohlenstofffasern, Glasfasern, Glaskugeln, amorphe Kieselsäure, Calciumsilicat, Calciummetasilicat, Magnesiumcarbonat, Kaolin, Kreide, gepulverter Quarz, Glimmer, Bariumsulfat und Feldspat genannt, die in Mengen von 1 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 2 bis 40, vorzugsweise von 3 bis 30 Gew.-% eingesetzt werden.

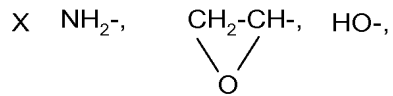
- 30 Als bevorzugte faserförmige Füllstoffe seien Kohlenstofffasern, Aramid-Fasern und Kaliumtitanat-Fasern genannt, wobei Glasfasern als E-Glas besonders bevorzugt sind. Diese können als Rovings oder Schnittglas in den handelsüblichen Formen eingesetzt werden.

- 35 Die faserförmigen Füllstoffe können zur besseren Verträglichkeit mit dem Thermoplasten mit einer Silanverbindung oberflächlich vorbehandelt sein.

Geeignete Silanverbindungen sind solche der allgemeinen Formel



- 40 in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:



n eine ganze Zahl von 2 bis 10, bevorzugt 3 bis 4

m eine ganze Zahl von 1 bis 5, bevorzugt 1 bis 2

k eine ganze Zahl von 1 bis 3, bevorzugt 1

5

Bevorzugte Silanverbindungen sind Aminopropyltrimethoxysilan, Aminobutyltrimethoxysilan, Aminopropyltriethoxysilan, Aminobutyltriethoxysilan sowie die entsprechenden Silane, welche als Substituent X eine Glycidylgruppe enthalten.

- 10 Die Silanverbindungen werden im allgemeinen in Mengen von 0,01 bis 2, vorzugsweise 0,025 bis 1,0 und insbesondere 0,05 bis 0,5 Gew.-% (bezogen auf C) zur Oberflächenbeschichtung eingesetzt.

Geeignet sind auch nadelförmige mineralische Füllstoffe.

15

Unter nadelförmigen mineralischen Füllstoffen wird im Sinne der Erfindung ein mineralischer Füllstoff mit stark ausgeprägtem nadelförmigen Charakter verstanden. Als Beispiel sei nadelförmiger Wollastonit genannt. Vorzugsweise weist das Mineral ein L/D– (Länge Durchmesser)–Verhältnis von 8 : 1 bis 35 : 1, bevorzugt von 8 : 1 bis 11 : 1 auf.

- 20 Der mineralische Füllstoff kann gegebenenfalls mit den vorstehend genannten Silanverbindungen vorbehandelt sein; die Vorbehandlung ist jedoch nicht unbedingt erforderlich.

- 25 Als weitere Füllstoffe seien Kaolin, calciniertes Kaolin, Wollastonit, Talkum und Kreide genannt sowie zusätzlich plättchen- oder nadelförmige Nanofüllstoffe bevorzugt in Mengen zwischen 0,1 und 20 %. Bevorzugt werden hierfür Böhmit, Bentonit, Montmorillonit, Vermiculit, Hektorit und Laponit eingesetzt. Um eine gute Verträglichkeit der plättchenförmigen Nanofüllstoffe mit dem organischen Bindemittel zu erhalten, werden die plättchenförmigen Nanofüllstoffe nach dem Stand der Technik organisch modifiziert. Der Zusatz der plättchen- oder nadelförmigen Nanofüllstoffe zu den erfindungsgemäßen Nanokompositen führt zu einer weiteren Steigerung der mechanischen Festigkeit.

- 35 Als Komponente C) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen vorzugsweise Talkum, welches ein hydratisiertes Magnesiumsilikat der Zusammensetzung $\text{Mg}_3[(\text{OH})_2/\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ oder $3 \text{ MgO} \cdot 4 \text{ SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist. Diese sogenannten Drei-Schicht-Phyllosilikate weisen einen triklinen, monoklinen oder rhombischen Kristallaufbau auf mit blättchenförmigem Erscheinungsbild. An weiteren Spurenelementen können Mn, Ti, Cr, Ni, Na und K anwesend sein, wobei die OH-Gruppe teilweise durch Fluorid ersetzt sein kann.
- 40

Besonders bevorzugt wird Talkum eingesetzt, dessen Teilchengrößen zu 99,5 % < 20 µm beträgt. Die Teilchengrößenverteilung wird üblicherweise durch Sedimentationsanalyse DIN 6616-1 bestimmt und beträgt vorzugsweise:

- 5 < 20 µm 99,5 Gew.-%
- < 10 µm 99 Gew.-%
- < 5 µm 85 Gew.-%
- < 3 µm 60 Gew.-%
- < 2 µm 43 Gew.-%

10

Derartige Produkte sind im Handel als Micro-Talc I.T. extra (Omya) erhältlich.

- 15 Als Komponente D) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,1 bis 5 und insbesondere 0,1 bis 2 Gew.-% D1) mindestens eines hoch- oder hypervverzweigten Polycarbonates, mit einer OH-Zahl von 1 bis 600, vorzugsweise 10 bis 550 und insbesondere von 50 bis 550 mg KOH/g Polycarbonat (gemäß DIN 53240, Teil 2) oder mindestens eines hypervverzweigten Polyesters als Komponente D2) oder deren Mischungen wie nachstehend erläutert wird.

- 20 Unter hypervverzweigten Polycarbonaten D1) werden im Rahmen dieser Erfindung un- vernetzte Makromoleküle mit Hydroxyl- und Carbonatgruppen verstanden, die sowohl strukturell als auch molekular uneinheitlich sind. Sie können auf der einen Seite ausgehend von einem Zentralkmolekül analog zu Dendrimeren, jedoch mit uneinheitlicher Kettenlänge der Äste aufgebaut sein. Sie können auf der anderen Seite auch linear, 25 mit funktionellen Seitengruppen, aufgebaut sein oder aber, als Kombination der beiden Extreme, lineare und verzweigte Molekülteile aufweisen. Zur Definition von dendrimeren und hypervverzweigten Polymeren siehe auch P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 und H. Frey et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, No. 14, 2499.

- 30 Unter „hypervverzweigt“ wird im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung ver- standen, dass der Verzweigungsgrad (Degree of Branching, DB), dass heißt die Sum- me aus der mittleren Anzahl von dendritischen Verknüpfungen und terminalen Einhei- ten dividiert durch die Summe der mittleren Zahl der Gesamtverknüpfungen (dendriti- sche, lineare und terminale Verknüpfungen) multipliziert mit 100, 10 bis 99,9 %, be- 35 vorzugt 20 bis 99 % und besonders bevorzugt 20 – 95 %, beträgt.

Unter „dendrimer“ wird im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung verstanden, dass der Verzweigungsgrad 99,9 - 100% beträgt. Zur Definition des „Degree of Bran- ching“ siehe H. Frey et al., Acta Polym. 1997, 48, 30.

40

Vorzugsweise weist die Komponente D1) ein Zahlenmittel des Molekulargewichtes M_n von 100 bis 15000, vorzugsweise von 200 bis 12000 und insbesondere von 500 bis 10000 g/mol (GPC, Standard PMMA).

- 5 Die Glasübergangstemperatur T_g beträgt insbesondere von -80°C bis $+140$, vorzugsweise von -60 bis 120°C (gemäß DSC, DIN 53765).

- 10 Insbesondere beträgt die Viskosität (mPas) bei 23°C (gemäß DIN 53019) von 50 bis 200.000, insbesondere von 100 bis 150000 und ganz besonders bevorzugt von 200 bis 100.000.

Die Komponente D1) ist vorzugsweise erhältlich durch ein Verfahren, welches mindestens die folgenden Schritte umfasst:

- 15 a) Umsetzung mindestens eines organischen Carbonats (A) der allgemeinen Formel $\text{RO}[(\text{CO})]_n\text{OR}$ mit mindestens einem aliphatischen, aliphatisch/aromatisch oder aromatischen Alkohol (B), welcher mindestens 3 OH-Gruppen aufweist, unter Eliminierung von Alkoholen ROH zu einem oder mehreren Kondensationsprodukten (K), wobei es sich bei R jeweils unabhängig voneinander um einen geradkettigen oder verzweigten aliphatischen, aromatisch/aliphatisch oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen handelt, und wobei die Reste R auch unter Bildung eines Ringes miteinander verbunden sein können und n eine ganze Zahl zwischen 1 und 5 darstellt, oder
- 20

- 25 ab) Umsetzung von Phosgen, Diphosgen oder Triphosgen mit o.g. Alkohol (B) unter Chlorwasserstoffeliminierung

sowie

- 30 b) intermolekulare Umsetzung der Kondensationsprodukte (K) zu einem hochfunktionalen, hoch- oder hypervverzweigten Polycarbonat,

- wobei das Mengenverhältnis der OH-Gruppen zu den Carbonaten im Reaktionsgemisch so gewählt wird, dass die Kondensationsprodukte (K) im Mittel entweder eine Carbonatgruppe und mehr als eine OH-Gruppe oder eine OH-Gruppe und mehr als eine Carbonatgruppe aufweisen.
- 35

Als Ausgangsmaterial kann Phosgen, Diphosgen oder Triphosgen eingesetzt werden, wobei organische Carbonate bevorzugt sind.

40

Bei den Resten R der als Ausgangsmaterial eingesetzten organischen Carbonate (A) der allgemeinen Formel $\text{RO}(\text{CO})_n\text{OR}$ handelt es sich jeweils unabhängig voneinander

um einen geradkettigen oder verzweigten aliphatischen, aromatisch/aliphatisch oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen handelt. Die beiden Reste R können auch unter Bildung eines Ringes miteinander verbunden sein. Bevorzugt handelt es sich um einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest und besonders bevorzugt um einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen, oder um einen substituierten oder unsubstituierten Phenylrest.

Insbesondere werden einfache Carbonate der Formel $RO(CO)_nOR$ eingesetzt; n beträgt vorzugsweise 1 bis 3, insbesondere 1.

Dialkyl- oder Diarylcarbonate können zum Beispiel hergestellt werden aus der Reaktion von aliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Alkoholen, vorzugsweise Monoalkoholen mit Phosgen. Weiterhin können sie auch über oxidative Carbonylierung der Alkohole oder Phenole mittels CO in Gegenwart von Edelmetallen, Sauerstoff oder NO_x hergestellt werden. Zu Herstellmethoden von Diaryl- oder Dialkylcarbonaten siehe auch „Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 6th Edition, 2000 Electronic Release, Verlag Wiley-VCH.

Beispiele geeigneter Carbonate umfassen aliphatische, aromatisch/aliphatische oder aromatische Carbonate wie Ethylencarbonat, 1,2- oder 1,3-Propylencarbonat, Diphenylcarbonat, Ditolylcarbonat, Dixylylcarbonat, Dinaphthylcarbonat, Ethylphenylcarbonat, Dibenzylcarbonat, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Dipropylcarbonat, Dibutylcarbonat, Diisobutylcarbonat, Dipentylcarbonat, Dihexylcarbonat, Dicyclohexylcarbonat, Diheptylcarbonat, Dioctylcarbonat, Didecylcarbonat oder Didodecylcarbonat.

Beispiele für Carbonate, bei denen n größer 1 ist, umfassen Dialkyldicarbonat, wie Di(-t-butyl)dicarbonat oder Dialkyltricarbonat wie Di(-t-butyl)tricarbonat.

Bevorzugt werden aliphatische Carbonate eingesetzt, insbesondere solche, bei denen die Reste 1 bis 5 C-Atome umfassen, wie zum Beispiel Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Dipropylcarbonat, Dibutylcarbonat oder Diisobutylcarbonat.

Die organischen Carbonate werden mit mindestens einem aliphatischen Alkohol (B), welcher mindestens 3 OH-Gruppen aufweist oder Gemischen zweier oder mehrerer verschiedener Alkohole umgesetzt.

Beispiele für Verbindungen mit mindestens drei OH-Gruppen umfassen Glycerin, Trimethylolmethan, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, 1,2,4-Butantriol, Tris(hydroxymethyl)amin, Tris(hydroxyethyl)amin, Tris(hydroxypropyl)amin, Pentaerythrit, Diglycerin, Triglycerin, Polyglycerine, Bis(tri-methylolpropan), Tris(hydroxymethyl)isocyanurat, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, Phloroglucinol, Trihydroxytoluol, Trihydroxydimethylbenzol, Phloroglucide, Hexahydroxybenzol, 1,3,5-Benzoltrimethanol, 1,1,1-Tris(4'-

hydroxyphenyl)methan, 1,1,1-Tris(4'-hydroxyphenyl)ethan, oder Zucker, wie zum Beispiel Glucose, tri- oder höherfunktionelle Polyetherole auf Basis tri- oder höherfunktioneller Alkohole und Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid, oder Polyesterole. Dabei sind Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, 1,2,4-Butantriol, Pentaerythrit, sowie deren Polyetherole auf Basis von Ethylenoxid oder Propylenoxid besonders bevorzugt.

Diese multifunktionellen Alkohole können auch in Mischung mit difunktionellen Alkoholen (B') eingesetzt werden, mit der Maßgabe, dass die mittlere OH-Funktionalität aller eingesetzten Alkohole zusammen größer als 2 ist. Beispiele geeigneter Verbindungen mit zwei OH-Gruppen umfassen Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propandiol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Neopentylglykol, 1,2-, 1,3- und 1,4-Butandiol, 1,2-, 1,3- und 1,5-Pentandiol, Hexandiol, Cyclopentandiol, Cyclohexandiol, Cyclohexandimethanol, Bis(4-Hydroxycyclohexyl)methan, Bis(4-Hydroxycyclohexyl)ethan, 2,2-Bis(4-Hydroxycyclohexyl)propan, 1,1'-Bis(4-Hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan, Resorcin, Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxyphenyl, Bis-(4-Bis(hydroxyphenyl)sulfid, Bis(4-Hydroxyphenyl)sulfon, Bis(hydroxymethyl)benzol, Bis(hydroxymethyl)toluol, Bis(p-hydroxyphenyl)methan, Bis(p-hydroxyphenyl)ethan, 2,2-Bis(p-hydroxyphenyl)propan, 1,1-Bis(p-hydroxyphenyl)cyclohexan, Dihydroxybenzophenon, difunktionelle Polyetherpolyole auf Basis Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder deren Gemische, Polytetrahydrofuran, Polycaprolacton oder Polyesterole auf Basis von Diolen und Dicarbonsäuren.

Die Diole dienen zur Feineinstellung der Eigenschaften des Polycarbonates. Falls difunktionelle Alkohole eingesetzt werden, wird das Verhältnis von difunktionellen Alkoholen (B') zu den mindestens trifunktionellen Alkoholen (B) vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften des Polycarbonates festgelegt. Im Regelfalle beträgt die Menge des oder der Alkohole (B') 0 bis 39,9 mol-% bezüglich der Gesamtmenge aller Alkohole (B) und (B') zusammen. Bevorzugt beträgt die Menge 0 bis 35 mol-%, besonders bevorzugt 0 bis 25 mol-% und ganz besonders bevorzugt 0 bis 10 mol-%.

Die Reaktion von Phosgen, Diphosgen oder Triphosgen mit dem Alkohol oder Alkoholgemisch erfolgt in der Regel unter Eliminierung von Chlorwasserstoff, die Reaktion der Carbonate mit dem Alkohol oder Alkoholgemisch zum erfindungsgemäßen hochfunktionellen hochverzweigten Polycarbonat erfolgt unter Eliminierung des monofunktionellen Alkohols oder Phenols aus dem Carbonat-Molekül.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gebildeten hochfunktionellen hochverzweigten Polycarbonate sind nach der Reaktion, also ohne weitere Modifikation, mit Hydroxylgruppen und/oder mit Carbonatgruppen terminiert. Sie lösen sich gut in verschiedenen Lösemitteln, zum Beispiel in Wasser, Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, Butanol, Alkohol/Wasser-Mischungen, Aceton, 2-Butanon, Essigester, Butylacetat,

Methoxypropylacetat, Methoxyethylacetat, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Ethylencarbonat oder Propylencarbonat.

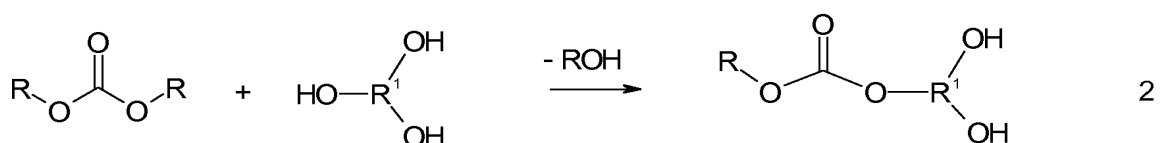
Unter einem hochfunktionellen Polycarbonat ist im Rahmen dieser Erfindung ein Produkt zu verstehen, das neben den Carbonatgruppen, die das Polymergerüst bilden, end- oder seitenständig weiterhin mindestens drei, bevorzugt mindestens sechs, mehr bevorzugt mindestens zehn funktionelle Gruppen aufweist. Bei den funktionellen Gruppen handelt es sich um Carbonatgruppen und/oder um OH-Gruppen. Die Anzahl der end- oder seitenständigen funktionellen Gruppen ist prinzipiell nach oben nicht beschränkt, jedoch können Produkte mit sehr hoher Anzahl funktioneller Gruppen unerwünschte Eigenschaften, wie beispielsweise hohe Viskosität oder schlechte Löslichkeit, aufweisen. Die hochfunktionellen Polycarbonate der vorliegenden Erfindung weisen zumeist nicht mehr als 500 end- oder seitenständige funktionelle Gruppen, bevorzugt nicht mehr als 100 end oder seitenständige funktionelle Gruppen auf.

Bei der Herstellung der hochfunktionellen Polycarbonate D1) ist es notwendig, das Verhältnis von den OH-Gruppen enthaltenden Verbindungen zu Phosgen oder Carbonat so einzustellen, dass das resultierende einfachste Kondensationsprodukt (im weiteren Kondensationsprodukt (K) genannt) im Mittel entweder eine Carbonatgruppe oder Carbamoylgruppe und mehr als eine OH-Gruppe oder eine OH-Gruppe und mehr als eine Carbonatgruppe oder Carbamoylgruppe enthält. Die einfachste Struktur des Kondensationsproduktes (K) aus einem Carbonat (A) und einem Di- oder Polyalkohol (B) ergibt dabei die Anordnung XY_n oder Y_nX , wobei X eine Carbonatgruppe, Y eine Hydroxyl-Gruppe und n in der Regel eine Zahl zwischen 1 und 6, vorzugsweise zwischen 1 und 4, besonders bevorzugt zwischen 1 und 3 darstellt. Die reaktive Gruppe, die dabei als einzelne Gruppe resultiert, wird im folgenden generell „fokale Gruppe“ genannt.

Liegt beispielsweise bei der Herstellung des einfachsten Kondensationsproduktes (K) aus einem Carbonat und einem zweiwertigen Alkohol das Umsetzungsverhältnis bei 1:1, so resultiert im Mittel ein Molekül des Typs XY, veranschaulicht durch die allgemeine Formel 1.

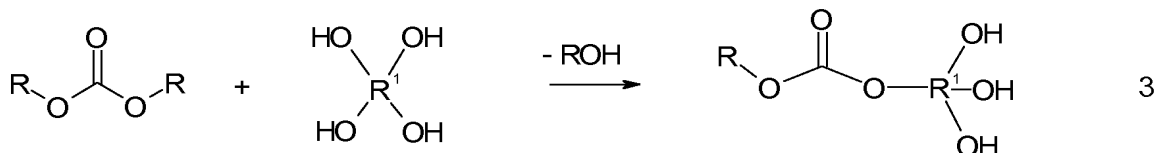


Bei der Herstellung des Kondensationsproduktes (K) aus einem Carbonat und einem dreiwertigen Alkohol bei einem Umsetzungsverhältnis von 1 : 1 resultiert im Mittel ein Molekül des Typs XY_2 , veranschaulicht durch die allgemeine Formel 2. Fokale Gruppe ist hier eine Carbonatgruppe.



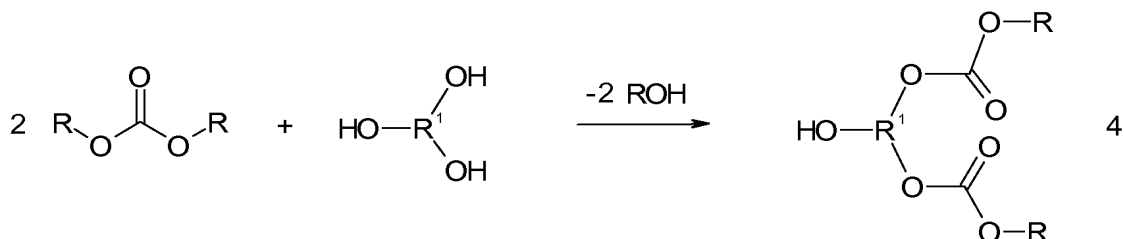
Bei der Herstellung des Kondensationsproduktes (K) aus einem Carbonat und einem vierwertigen Alkohol ebenfalls mit dem Umsetzungsverhältnis 1 : 1 resultiert im Mittel ein Molekül des Typs XY_3 , veranschaulicht durch die allgemeine Formel 3. Fokale

5 Gruppe ist hier eine Carbonatgruppe.



In den Formeln 1 bis 3 hat R die eingangs definierte Bedeutung und R^1 steht für einen aliphatischen oder aromatischen Rest.

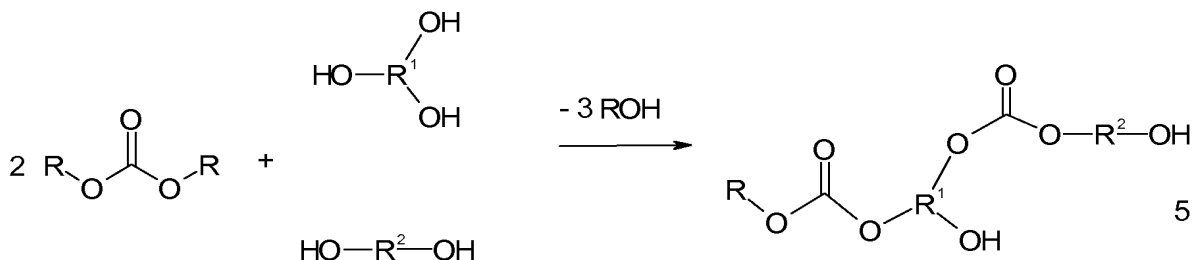
10 Weiterhin kann die Herstellung des Kondensationsprodukts (K) zum Beispiel auch aus einem Carbonat und einem dreiwertigen Alkohol, veranschaulicht durch die allgemeine Formel 4, erfolgen, wobei das Umsetzungsverhältnis bei molar 2:1 liegt. Hier resultiert im Mittel ein Molekül des Typs X_2Y , fokale Gruppe ist hier eine OH-Gruppe. In der Formel 4 haben R und R^1 die gleiche Bedeutung wie in den Formeln 1 bis 3.



15

Werden zu den Komponenten zusätzlich difunktionelle Verbindungen, z.B. ein Dicarboxonat oder ein Diol gegeben, so bewirkt dies eine Verlängerung der Ketten, wie beispielsweise in der allgemeinen Formel 5 veranschaulicht. Es resultiert wieder im Mittel ein Molekül des Typs XY_2 , fokale Gruppe ist eine Carbonatgruppe.

20



In Formel 5 bedeutet R^2 einen organischen, bevorzugt aliphatischen Rest, R und R^1 sind wie vorstehend beschrieben definiert.

Es können auch mehrere Kondensationsprodukte (K) zur Synthese eingesetzt werden. Hierbei können einerseits mehrere Alkohole beziehungsweise mehrere Carbonate eingesetzt werden. Weiterhin lassen sich durch die Wahl des Verhältnisses der eingesetzten Alkohole und der Carbonate bzw. der Phosgene Mischungen verschiedener Kondensationsprodukte unterschiedlicher Struktur erhalten. Dies sei am Beispiel der Umsetzung eines Carbonates mit einem dreiwertigen Alkohol beispielhaft erläutert. Setzt man die Ausgangsprodukte im Verhältnis 1:1 ein, wie in (II) dargestellt, so erhält man ein Molekül XY_2 . Setzt man die Ausgangsprodukte im Verhältnis 2:1 ein, wie in (IV) dargestellt, so erhält man ein Molekül X_2Y . Bei einem Verhältnis zwischen 1:1 und 2:1 erhält man eine Mischung von Molekülen XY_2 und X_2Y .

Die beispielhaft in den Formeln 1 – 5 beschriebenen einfachen Kondensationsprodukte (K) reagieren erfindungsgemäß bevorzugt intermolekular unter Bildung von hochfunktionellen Polykondensationsprodukten, im folgenden Polykondensationsprodukte (P) genannt. Die Umsetzung zum Kondensationsprodukt (K) und zum Polykondensationsprodukt (P) erfolgt üblicherweise bei einer Temperatur von 0 bis 250 °C, bevorzugt bei 60 bis 160 °C in Substanz oder in Lösung. Dabei können allgemein alle Lösungsmittel verwendet werden, die gegenüber den jeweiligen Edukten inert sind. Bevorzugt verwendet werden organische Lösungsmittel, wie zum Beispiel Decan, Dodecan, Benzol, Toluol, Chlorbenzol, Xylol, Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder Solventnaphtha.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Kondensationsreaktion in Substanz durchgeführt. Der bei der Reaktion freiwerdende monofunktionelle Alkohol ROH oder das Phenol, kann zur Beschleunigung der Reaktion destillativ, gegebenenfalls bei vermindertem Druck, aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt werden.

Falls Abdestillieren vorgesehen ist, ist es regelmäßig empfehlenswert, solche Carbonate einzusetzen, welche bei der Umsetzung Alkohole ROH mit einem Siedepunkt von weniger als 140 °C freisetzen.

Zur Beschleunigung der Reaktion können auch Katalysatoren oder Katalysatorgemische zugegeben werden. Geeignete Katalysatoren sind Verbindungen, die zum Veresterungs- oder Umesterungsreaktionen katalysieren, zum Beispiel Alkalihydroxide, Alkalicarbonat, Alkalihydrogencarbonat, vorzugsweise des Natriums, Kaliums oder Cäsiums, tertiäre Amine, Guanidine, Ammoniumverbindungen, Phosphoniumverbindungen, Aluminium-, Zinn-, Zink, Titan-, Zirkon- oder Wismut-organische Verbindungen, weiterhin sogenannte Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysatoren, wie zum Beispiel in der DE 10138216 oder in der DE 10147712 beschrieben.

Vorzugsweise werden Kaliumhydroxid, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN), Diazabicycloundecen (DBU), Imidazole, wie Imidazol, 1-Methylimidazol oder 1,2-Dimethylimidazol, Titan-tetrabutylat,

Titantetraisopropylat, Dibutylzinnoxid, Dibutylzinn-dilaurat, Zinndioctoat, Zirkonacetylacetonat oder Gemische davon eingesetzt.

5 Die Zugabe des Katalysators erfolgt im allgemeinen in einer Menge von 50 bis 10000, bevorzugt von 100 bis 5000 Gew.-ppm bezogen auf die Menge des eingesetzten Alkohols oder Alkoholgemisches.

10 Ferner ist es auch möglich, sowohl durch Zugabe des geeigneten Katalysators, als auch durch Wahl einer geeigneten Temperatur die intermolekulare Polykondensationsreaktion zu steuern. Weiterhin lässt sich über die Zusammensetzung der Ausgangskomponenten und über die Verweilzeit das mittlere Molekulargewicht des Polymeren (P) einstellen.

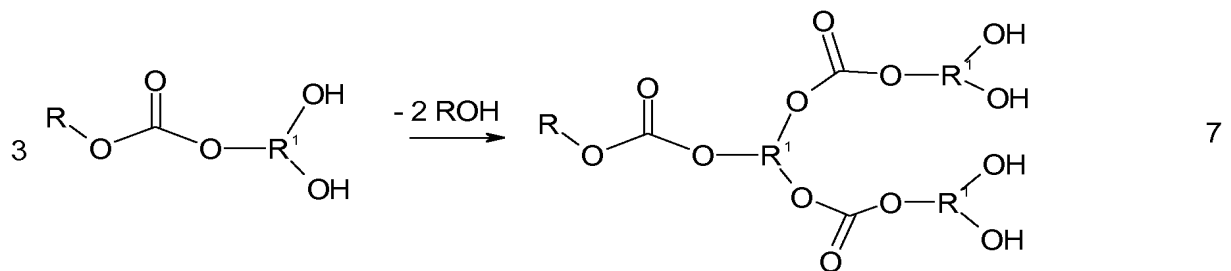
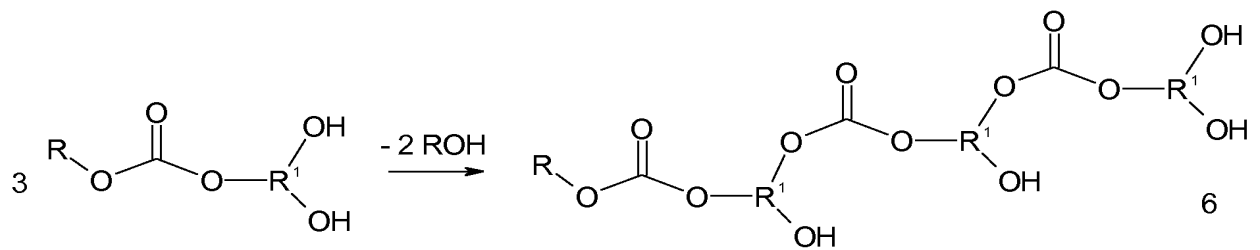
15 Die Kondensationsprodukte (K) bzw. die Polykondensationsprodukte (P), die bei erhöhter Temperatur hergestellt wurden, sind bei Raumtemperatur üblicherweise über einen längeren Zeitraum stabil.

20 Aufgrund der Beschaffenheit der Kondensationsprodukte (K) ist es möglich, dass aus der Kondensationsreaktion Polykondensationsprodukte (P) mit unterschiedlichen Strukturen resultieren können, die Verzweigungen, aber keine Vernetzungen aufweisen. Ferner weisen die Polykondensationsprodukte (P) im Idealfall entweder eine Carbonatgruppe als fokale Gruppe und mehr als zwei OH-Gruppen oder aber eine OH-Gruppe als fokale Gruppe und mehr als zwei Carbonatgruppen auf. Die Anzahl der reaktiven Gruppen ergibt sich dabei aus der Beschaffenheit der eingesetzten Kondensationsprodukte (K) und dem Polykondensationsgrad.

30 Beispielsweise kann ein Kondensationsprodukt (K) gemäß der allgemeinen Formel 2 durch dreifache intermolekulare Kondensation zu zwei verschiedenen Polykondensationsprodukten (P), die in den allgemeinen Formeln 6 und 7 wiedergegeben werden, reagieren.

35

40



In Formel 6 und 7 sind R und R¹ wie vorstehend definiert.

- 5 Zum Abbruch der intermolekularen Polykondensationsreaktion gibt es verschiedene Möglichkeiten. Beispielsweise kann die Temperatur auf einen Bereich abgesenkt werden, in dem die Reaktion zum Stillstand kommt und das Produkt (K) oder das Polykondensationsprodukt (P) lagerstabil ist.
- 10 Weiterhin kann man den Katalysator deaktivieren, bei basischen z.B. durch Zugabe von Lewissäuren oder Protonensäuren.

- In einer weiteren Ausführungsform kann, sobald aufgrund der intermolekularen Reaktion des Kondensationsproduktes (K) ein Polykondensationsprodukt (P) mit gewünschten Polykondensationsgrad vorliegt, dem Produkt (P) zum Abbruch der Reaktion ein Produkt mit gegenüber der fokalen Gruppe von (P) reaktiven Gruppen zugesetzt werden. So kann bei einer Carbonatgruppe als fokaler Gruppe zum Beispiel ein Mono-, Di- oder Polyamin zugegeben werden. Bei einer Hydroxylgruppe als fokaler Gruppe kann dem Produkt (P) beispielsweise ein Mono-, Di- oder Polyisocyanat, eine Epoxydgruppen enthaltende Verbindung oder ein mit OH-Gruppen reaktives Säurederivat zugegeben werden.

- Die Herstellung der erfindungsgemäßen hochfunktionellen Polycarbonate erfolgt zu-
meist in einem Druckbereich von 0,1 mbar bis 20 bar, bevorzugt bei 1 mbar bis 5 bar,
25 in Reaktoren oder Reaktorkaskaden, die im Batchbetrieb, halbkontinuierlich oder konti-
nuierlich betrieben werden.

Durch die vorgenannte Einstellung der Reaktionsbedingungen und gegebenenfalls durch die Wahl des geeigneten Lösemittels können die erfindungsgemäßen Produkte nach der Herstellung ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet werden.

5

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das Produkt gestrippt, das heißt, von niedermolekularen, flüchtigen Verbindungen befreit. Dazu kann nach Erreichen des gewünschten Umsatzgrades der Katalysator optional deaktiviert und die niedermolekularen flüchtigen Bestandteile, z.B. Monoalkohole, Phenole, Carbonate, Chlorwasserstoff oder leichtflüchtige oligomere oder cyclische Verbindungen destillativ, gegebenenfalls unter Einleitung eines Gases, vorzugsweise Stickstoff, Kohlendioxid oder Luft, gegebenenfalls bei vermindertem Druck, entfernt werden.

10

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Polycarbonate neben den bereits durch die Reaktion erhaltenden funktionellen Gruppen weitere funktionelle Gruppen erhalten. Die Funktionalisierung kann dabei während des Molekulargewichtsaufbaus oder auch nachträglich, d.h. nach Beendigung der eigentlichen Polykondensation erfolgen.

15

Gibt man vor oder während des Molekulargewichtsaufbaus Komponenten zu, die neben Hydroxyl- oder Carbonatgruppen weitere funktionelle Gruppen oder funktionelle Elemente besitzen, so erhält man ein Polycarbonat-Polymer mit statistisch verteilten von den Carbonat- oder Hydroxylgruppen verschiedenen Funktionalitäten.

20

Derartige Effekte lassen sich zum Beispiel durch Zusatz von Verbindungen während der Polykondensation erzielen, die neben Hydroxylgruppen, Carbonatgruppen oder Carbamoylgruppen weitere funktionelle Gruppen oder funktionelle Elemente, wie Mercaptogruppen, primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, Ethergruppen, Derivate von Carbonsäuren, Derivate von Sulfonsäuren, Derivate von Phosphonsäuren, Silangruppen, Siloxangruppen, Arylreste oder langkettige Alkylreste tragen. Zur Modifikation mittels Carbamat-Gruppen lassen sich beispielsweise Ethanolamin, Propanolamin, Isopropanolamin, 2-(Butylamino)ethanol, 2-(Cyclohexylamino)ethanol, 2-Amino-1-butanol, 2-(2'-Amino-ethoxy)ethanol oder höhere Alkoxylierungsprodukte des Ammoniaks, 4-Hydroxy-piperidin, 1-Hydroxyethylpiperazin, Diethanolamin, Dipropanolamin, Diisopropanolamin, Tris(hydroxymethyl)aminomethan, Tris(hydroxyethyl)aminomethan, Ethylen-diamin, Propylendiamin, Hexamethyldiamin oder Isophorondiamin verwenden.

30

35

Für die Modifikation mit Mercaptogruppen lässt sich zum Beispiel Mercaptoethanol einsetzen. Tertiäre Aminogruppen lassen sich zum Beispiel durch Einbau von N-Methyldiethanolamin, N-Methyldipropanolamin oder N,N-Dimethylethanolamin erzeugen. Ethergruppen können zum Beispiel durch Einkondensation von di- oder höherfunktio-

40

nellen Polyetherolen generiert werden. Durch Reaktion mit langkettigen Alkandiolen lassen sich langkettige Alkylreste einbringen, die Reaktion mit Alkyl- oder Aryldiisocyanaten generiert Alkyl-, Aryl- und Urethangruppen oder Harnstoffgruppen aufweisende Polycarbonate.

5

Durch Zugabe von Dicarbonsäuren, Tricarbonsäuren, z.B. Terephthalsäuredimethylester oder Tricarbonsäureester lassen sich Estergruppen erzeugen.

10

Eine nachträgliche Funktionalisierung kann man erhalten, indem das erhaltene hochfunktionelle, hoch- oder hypervverzweigte Polycarbonat in einem zusätzlichen Verfahrensschritt (Schritt c)) mit einem geeigneten Funktionalisierungsreagenz, welches mit den OH- und/oder Carbonat-Gruppen oder Carbamoylgruppen des Polycarbonates reagieren kann, umgesetzt.

15

Hydroxylgruppen enthaltende hochfunktionelle, hoch oder hypervverzweigte Polycarbonate können zum Beispiel durch Zugabe von Säuregruppen- oder Isocyanatgruppen enthaltenden Molekülen modifiziert werden. Beispielsweise lassen sich Säuregruppen enthaltende Polycarbonate durch Umsetzung mit Anhydridgruppen enthaltenden Verbindungen erhalten.

20

Weiterhin können Hydroxylgruppen enthaltende hochfunktionelle Polycarbonate auch durch Umsetzung mit Alkylenoxiden, zum Beispiel Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid, in hochfunktionelle Polycarbonat-Polyetherpolyole überführt werden.

25

Ein großer Vorteil des Verfahren liegt in seiner Wirtschaftlichkeit. Sowohl die Umsetzung zu einem Kondensationsprodukt (K) oder Polykondensationsprodukt (P) als auch die Reaktion von (K) oder (P) zu Polycarbonaten mit anderen funktionellen Gruppen oder Elementen kann in einer Reaktionsvorrichtung erfolgen, was technisch und wirtschaftlich vorteilhaft ist.

30

Als Komponente D2) können die erfindungsgemäßen Formmassen mindestens eines hypervverzweigten Polyesters des Typs A_xB_y enthalten, wobei

x mindestens 1,1 vorzugsweise mindestens 1,3, insbesondere mindestens 2
35 y mindestens 2,1, vorzugsweise mindestens 2,5, insbesondere mindestens 3

beträgt.

40

Selbstverständlich können als Einheiten A bzw. B auch Mischungen eingesetzt werden.

Unter einem Polyester des Typs A_xB_y versteht man ein Kondensat, das sich aus einem x-funktionellen Molekül A und einem y-funktionellen Molekül B aufbaut. Beispielsweise sei genannt ein Polyester aus Adipinsäure als Molekül A ($x = 2$) und Glycerin als Molekül B ($y = 3$).

5

Unter hyperverzweigten Polyestern D2) werden im Rahmen dieser Erfindung unvernetzte Makromoleküle mit Hydroxyl- und Carboxylgruppen verstanden, die sowohl strukturell als auch molekular uneinheitlich sind. Sie können auf der einen Seite ausgehend von einem Zentralkmolekül analog zu Dendrimeren, jedoch mit uneinheitlicher Kettenlänge der Äste aufgebaut sein. Sie können auf der anderen Seite auch linear, mit funktionellen Seitengruppen, aufgebaut sein oder aber, als Kombination der beiden Extreme, lineare und verzweigte Molekülteile aufweisen. Zur Definition von dendrimeren und hyperverzweigten Polymeren siehe auch P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 und H. Frey et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, No. 14, 2499.

15

Unter „hyperverzweigt“ wird im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung verstanden, dass der Verzweigungsgrad (Degree of Branching, DB), dass heißt die Summe aus der mittleren Anzahl von dendritischen Verknüpfungen und terminalen Einheiten dividiert durch die Summe der mittleren Zahl der Gesamtverknüpfungen (dendritische, lineare und terminale Verknüpfungen) multipliziert mit 100, 10 bis 99,9 %, bevorzugt 20 bis 99 % und besonders bevorzugt 20 – 95 %, beträgt.

20

Unter „dendrimer“ wird im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung verstanden, dass der Verzweigungsgrad 99,9 - 100% beträgt. Zur Definition des „Degree of Branching“ siehe H. Frey et al., Acta Polym. 1997, 48, 30.

25

Die Komponente D2) weist vorzugsweise ein M_n von 300 bis 30 000, insbesondere von 400 bis 25000 und ganz besonders von 500 bis 20000 g/mol auf, bestimmt mittels GPC, Standard PMMA, Laufmittel Dimethylacetamid.

30

Vorzugsweise weist D2) eine OH-Zahl von 0 bis 600, vorzugsweise 1 bis 500, insbesondere von 20 bis 500 mg KOH/g Polyester gemäß DIN 53240 auf sowie bevorzugt eine COOH-Zahl von 0 bis 600, vorzugsweise von 1 bis 500 und insbesondere von 2 bis 500 mg KOH/g Polyester.

35

Die T_g beträgt vorzugsweise von -50°C bis 140°C und insbesondere von -50 bis 100°C (mittels DSC, nach DIN 53765).

Insbesondere solche Komponenten D2) sind bevorzugt, in denen mindestens eine OH- bzw. COOH-Zahl größer 0, vorzugsweise größer 0,1 und insbesondere größer 0,5 ist.

40

Insbesondere durch die nachfolgend beschriebenen Verfahren ist die erfindungsgemäße Komponente D2) erhältlich, u.z. indem man

- 5 (a) eine oder mehrere Dicarbonsäuren oder eines oder mehrere Derivate derselben mit einem oder mehreren mindestens trifunktionellen Alkoholen

oder

- 10 (b) eine oder mehrere Tricarbonsäuren oder höhere Polycarbonsäuren oder eines oder mehrere Derivate derselben mit einem oder mehreren Diolen

in Gegenwart eines Lösemittels und optional in Gegenwart eines anorganischen, metallorganischen oder niedermolekularen organischen Katalysators oder eines Enzyms umgesetzt. Die Umsetzung im Lösungsmittel ist die bevorzugte Herstellmethode.

15 Hochfunktionelle hyperververzweigte Polyester D2) im Sinne der vorliegenden Erfindung sind molekular und strukturell uneinheitlich. Sie unterscheiden sich durch ihre molekulare Uneinheitlichkeit von Dendrimeren und sind daher mit erheblich geringerem Aufwand herzustellen.

20 Zu den nach Variante (a) umsetzbaren Dicarbonsäuren gehören beispielsweise Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecan- α,ω -dicarbonsäure, Dodecan- α,ω -dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclohexan-1,3-dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure, cis- und trans-Cyclopentan-1,2-dicarbonsäure sowie cis- und trans-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure,

25 wobei die oben genannten Dicarbonsäuren substituiert sein können mit einem oder mehreren Resten, ausgewählt aus

30 C_1 - C_{10} -Alkylgruppen, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl oder n-Decyl,

35 C_3 - C_{12} -Cycloalkylgruppen, beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;

40 Alkylengruppen wie Methylen oder Ethyliden oder

C₆-C₁₄-Arylgruppen wie beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl.

5

Als beispielhafte Vertreter für substituierte Dicarbonsäuren seien genannt: 2-Methylmalonsäure, 2-Ethylmalonsäure, 2-Phenylmalonsäure, 2-Methylbernsteinsäure, 2-Ethylbernsteinsäure, 2-Phenylbernsteinsäure, Itaconsäure, 3,3-Dimethylglutarsäure.

10 Weiterhin gehören zu den nach Variante (a) umsetzbaren Dicarbonsäuren ethylenisch ungesättigte Säuren wie beispielsweise Maleinsäure und Fumarsäure sowie aromatische Dicarbonsäuren wie beispielsweise Phthalsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure.

15 Weiterhin lassen sich Gemische von zwei oder mehreren der vorgenannten Vertreter einsetzen.

Die Dicarbonsäuren lassen sich entweder als solche oder in Form von Derivaten einsetzen.

20

Unter Derivaten werden bevorzugt verstanden

- die betreffenden Anhydride in monomerer oder auch polymerer Form,
- 25 - Mono- oder Dialkylester, bevorzugt Mono- oder Dimethylester oder die entsprechenden Mono- oder Diethylester, aber auch die von höheren Alkoholen wie beispielsweise n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol, n-Pentanol, n-Hexanol abgeleiteten Mono- und Dialkylester,
- 30 - ferner Mono- und Divinylester sowie
- gemischte Ester, bevorzugt Methylethylester.

35 Im Rahmen der bevorzugten Herstellung ist es auch möglich, ein Gemisch aus einer Dicarbonsäure und einem oder mehreren ihrer Derivate einzusetzen. Gleichfalls ist es möglich, ein Gemisch mehrerer verschiedener Derivate von einer oder mehreren Dicarbonsäuren einzusetzen.

40 Besonders bevorzugt setzt man Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure oder deren Mono- oder Dimethylester ein. Ganz besonders bevorzugt setzt man Adipinsäure ein.

Als mindestens trifunktionelle Alkohole lassen sich beispielsweise umsetzen: Glycerin, Butan-1,2,4-triol, n-Pentan-1,2,5-triol, n-Pentan-1,3,5-triol, n-Hexan-1,2,6-triol, n-Hexan-1,2,5-triol, n-Hexan-1,3,6-triol, Trimethylolbutan, Trimethylolpropan oder Di-Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Pentaerythrit oder Dipentaerythrit; Zuckeralkohole wie beispielsweise Mesoerythrit, Threitol, Sorbit, Mannit oder Gemische der vorstehenden mindestens trifunktionellen Alkohole. Bevorzugt verwendet man Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethylolethan und Pentaerythrit.

Nach Variante (b) umsetzbare Tricarbonsäuren oder Polycarbonsäuren sind beispielsweise 1,2,4-Benzoltricarbonsäure, 1,3,5-Benzoltricarbonsäure, 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure sowie Mellitsäure.

Tricarbonsäuren oder Polycarbonsäuren lassen sich in der erfindungsgemäßen Reaktion entweder als solche oder aber in Form von Derivaten einsetzen.

Unter Derivaten werden bevorzugt verstanden

- die betreffenden Anhydride in monomerer oder auch polymerer Form,
- Mono-, Di- oder Trialkylester, bevorzugt Mono-, Di- oder Trimethylester oder die entsprechenden Mono-, Di- oder Triethylester, aber auch die von höheren Alkoholen wie beispielsweise n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol, n-Pentanol, n-Hexanol abgeleiteten Mono- Di- und Triester, ferner Mono-, Di- oder Trivinylester
- sowie gemischte Methylethylester.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es auch möglich, ein Gemisch aus einer Tri- oder Polycarbonsäure und einem oder mehreren ihrer Derivate einzusetzen. Gleichfalls ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung möglich, ein Gemisch mehrerer verschiedener Derivate von einer oder mehreren Tri- oder Polycarbonsäuren einzusetzen, um Komponente D2) zu erhalten.

Als Diole für Variante (b) der vorliegenden Erfindung verwendet man beispielsweise Ethylenglykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Butan-1,2-diol, Butan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Butan-2,3-diol, Pentan-1,2-diol, Pentan-1,3-diol, Pentan-1,4-diol, Pentan-1,5-diol, Pentan-2,3-diol, Pentan-2,4-diol, Hexan-1,2-diol, Hexan-1,3-diol, Hexan-1,4-diol, Hexan-1,5-diol, Hexan-1,6-diol, Hexan-2,5-diol, Heptan-1,2-diol, 1,7-Heptandiol, 1,8-Octandiol, 1,2-Octandiol, 1,9-Nonandiol, 1,10-Decandiol, 1,2-Decandiol, 1,12-Dodecandiol, 1,2-Dodecandiol, 1,5-Hexadien-3,4-diol, Cyclopentandiole, Cyclohexandiole, Inositol und Derivate, (2)-Methyl-2,4-pentandiol, 2,4-Dimethyl-2,4-Pentandiol, 2-Ethyl-1,3-hexandiol, 2,5-Dimethyl-2,5-hexandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, Pinacol,

- Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Polyethylenglykole $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$ oder Polypropylenglykole $\text{HO}(\text{CH}[\text{CH}_3]\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$ oder Gemische von zwei oder mehr Vertretern der voranstehenden Verbindungen, wobei n eine ganze Zahl ist und $n = 4$ bis 25 beträgt. Dabei kann eine oder auch beide Hydroxylgruppen in
- 5 den vorstehend genannten Diolen auch durch SH-Gruppen substituiert werden. Bevorzugt sind Ethylenglykol, Propan-1,2-diol sowie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol und Tripropylenglykol.
- Das Molverhältnis der Moleküle A zu Molekülen B im A_xB_y -Polyester bei den Varianten
- 10 (a) und (b) beträgt 4:1 bis 1:4, insbesondere 2:1 bis 1:2.
- Die nach Variante (a) des Verfahrens umgesetzten mindestens trifunktionellen Alkohole können Hydroxylgruppen jeweils gleicher Reaktivität aufweisen. Bevorzugt sind hier auch mindestens trifunktionelle Alkohole, deren OH-Gruppen zunächst gleich reaktiv
- 15 sind, bei denen sich jedoch durch Reaktion mit mindestens einer Säuregruppe ein Reaktivitätsabfall, bedingt durch sterische oder elektronische Einflüsse, bei den restlichen OH-Gruppen induzieren lässt. Dies ist beispielsweise bei der Verwendung von Trimethylolpropan oder Pentaerythrit der Fall.
- 20 Die nach Variante (a) umgesetzten mindestens trifunktionellen Alkohole können aber auch Hydroxylgruppen mit mindestens zwei chemisch unterschiedlichen Reaktivitäten aufweisen.
- Die unterschiedliche Reaktivität der funktionellen Gruppen kann dabei entweder auf
- 25 chemischen (z.B. primäre/sekundäre/tertiäre OH Gruppe) oder auf sterischen Ursachen beruhen.
- Beispielsweise kann es sich bei dem Triol um ein Triol handeln, welches primäre und sekundäre Hydroxylgruppen aufweist, bevorzugtes Beispiel ist Glycerin.
- 30 Bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Umsetzung nach Variante (a) arbeitet man bevorzugt in Abwesenheit von Diolen und monofunktionellen Alkoholen.
- Bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Umsetzung nach Variante (b) arbeitet
- 35 man bevorzugt in Abwesenheit von mono- oder Dicarbonsäuren.
- Das erfindungsgemäße Verfahren wird in Gegenwart eines Lösemittels durchgeführt. Geeignet sind beispielsweise Kohlenwasserstoffe wie Paraffine oder Aromaten. Besonders geeignete Paraffine sind n-Heptan und Cyclohexan. Besonders geeignete
- 40 Aromaten sind Toluol, ortho-Xylol, meta-Xylol, para-Xylol, Xylol als Isomerengemisch, Ethylbenzol, Chlorbenzol und ortho- und meta-Dichlorbenzol. Weiterhin sind als Lösemittel in Abwesenheit von sauren Katalysatoren ganz besonders geeignet: Ether wie

beispielsweise Dioxan oder Tetrahydrofuran und Ketone wie beispielsweise Methyl-ethylketon und Methylisobutylketon.

- 5 Die Menge an zugesetztem Lösemittel beträgt erfindungsgemäß mindestens 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Masse der eingesetzten umzusetzenden Ausgangsmaterialien, bevorzugt mindestens 1 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 10 Gew.-%. Man kann auch Überschüsse an Lösemittel, bezogen auf die Masse an
10 eingesetzten umzusetzenden Ausgangsmaterialien, einsetzen, beispielsweise das 1,01- bis 10-fache. Lösemittel-Mengen von mehr als dem 100-fachen, bezogen auf die Masse an eingesetzten umzusetzenden Ausgangsmaterialien, sind nicht vorteilhaft, weil bei deutlich niedrigeren Konzentrationen der Reaktionspartner die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich nachlässt, was zu unwirtschaftlichen langen Umsetzungsdauern führt.
- 15 Zur Durchführung des erfindungsgemäß bevorzugten Verfahrens kann man in Gegenwart eines Wasser entziehenden Mittels als Additiv arbeiten, das man zu Beginn der Reaktion zusetzt. Geeignet sind beispielsweise Molekularsiebe, insbesondere Molekularsieb 4Å, MgSO_4 und Na_2SO_4 . Man kann auch während der Reaktion weiteres Wasser
20 entziehendes Mittel zufügen oder Wasser entziehendes Mittel durch frisches Wasser entziehendes Mittel ersetzen. Man kann auch während der Reaktion gebildetes Wasser bzw. Alkohol abdestillieren und beispielsweise einen Wasserabscheider einsetzen.
- 25 Man kann das Verfahren in Abwesenheit von sauren Katalysatoren durchführen. Vorzugsweise arbeitet man in Gegenwart eines sauren anorganischen, metallorganischen oder organischen Katalysators oder Gemischen aus mehreren sauren anorganischen, metallorganischen oder organischen Katalysatoren.
- 30 Als saure anorganische Katalysatoren im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise Schwefelsäure, Phosphorsäure, Phosphonsäure, hypophosphorige Säure, Aluminiumsulfathydrat, Alaun, saures Kieselgel (pH = 6, insbesondere = 5) und saures Aluminiumoxid zu nennen. Weiterhin sind beispielsweise Aluminiumverbindungen der allgemeinen Formel $\text{Al}(\text{OR})_3$ und Titanate der allgemeinen Formel $\text{Ti}(\text{OR})_4$ als saure
35 anorganische Katalysatoren einsetzbar, wobei die Reste R jeweils gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander gewählt sind aus
- C_1 - C_{10} -Alkylresten, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl oder n-Decyl,
- 40

C₃-C₁₂-Cycloalkylresten, beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl.

- 5 Bevorzugt sind die Reste R in Al(OR)₃ bzw. Ti(OR)₄ jeweils gleich und gewählt aus Isopropyl oder 2-Ethylhexyl.

- Bevorzugte saure metallorganische Katalysatoren sind beispielsweise gewählt aus Dialkylzinnoxiden R₂SnO, wobei R wie oben stehend definiert ist. Ein besonders bevorzugter Vertreter für saure metallorganische Katalysatoren ist Di-n-butylzinnoxid, das als sogenanntes Oxo-Zinn kommerziell erhältlich ist, oder Di-n-butylzinndilaurat.
- 10

- Bevorzugte saure organische Katalysatoren sind saure organische Verbindungen mit beispielsweise Phosphatgruppen, Sulfonsäuregruppen, Sulfatgruppen oder Phosphonsäuregruppen. Besonders bevorzugt sind Sulfonsäuren wie beispielsweise para-Toluolsulfonsäure. Man kann auch saure Ionentauscher als saure organische Katalysatoren einsetzen, beispielsweise Sulfonsäuregruppen-haltige Polystyrolharze, die mit etwa 2 mol-% Divinylbenzol vernetzt sind.
- 15

- 20 Man kann auch Kombinationen von zwei oder mehreren der vorgenannten Katalysatoren einsetzen. Auch ist es möglich, solche organische oder metallorganische oder auch anorganische Katalysatoren, die in Form diskreter Moleküle vorliegen, in immobilisierter Form einzusetzen.

- 25 Wünscht man saure anorganische, metallorganische oder organische Katalysatoren einzusetzen, so setzt man erfindungsgemäß 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-% Katalysator ein.

- Das erfindungsgemäße Verfahren wird unter Inertgasatmosphäre durchgeführt, das heißt beispielsweise unter Kohlendioxid, Stickstoff oder Edelgas, unter denen insbesondere Argon zu nennen ist.
- 30

- Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei Temperaturen von 60 bis 200°C durchgeführt. Vorzugsweise arbeitet man bei Temperaturen von 130 bis 180, insbesondere bis 150°C oder darunter. Besonders bevorzugt sind maximale Temperaturen bis 145°C, ganz besonders bevorzugt bis 135°C.
- 35

- Die Druckbedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind an sich unkritisch. Man kann bei deutlich verringertem Druck arbeiten, beispielsweise bei 10 bis 500 mbar. Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch bei Drucken oberhalb von 500 mbar durchgeführt werden. Bevorzugt ist aus Gründen der Einfachheit die Umsetzung bei Atmosphärendruck; möglich ist aber auch eine Durchführung bei leicht erhöh-
- 40

tem Druck, beispielsweise bis 1200 mbar. Man kann auch unter deutlich erhöhtem Druck arbeiten, beispielsweise bei Drucken bis 10 bar. Bevorzugt ist die Umsetzung bei Atmosphärendruck.

- 5 Die Umsetzungsdauer des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt üblicherweise 10 Minuten bis 25 Stunden, bevorzugt 30 Minuten bis 10 Stunden und besonders bevorzugt eine bis 8 Stunden.

- 10 Nach beendeter Reaktion lassen sich die hochfunktionellen hypervverzweigten Polyester leicht isolieren, beispielsweise durch Abfiltrieren des Katalysators und Einengen, wobei man das Einengen üblicherweise bei vermindertem Druck durchführt. Weitere gut geeignete Aufarbeitungsmethoden sind Ausfällen nach Zugabe von Wasser und anschließendes Waschen und Trocknen.

- 15 Weiterhin kann die Komponente D2) in Gegenwart von Enzymen oder Zersetzungsprodukten von Enzymen hergestellt werden (gemäß DE-A 101 63163). Es gehören die erfindungsgemäß umgesetzten Dicarbonsäuren nicht zu den sauren organischen Katalysatoren im Sinne der vorliegenden Erfindung.

- 20 Bevorzugt ist die Verwendung von Lipasen oder Esterasen. Gut geeignete Lipasen und Esterasen sind *Candida cylindracea*, *Candida lipolytica*, *Candida rugosa*, *Candida antarctica*, *Candida utilis*, *Chromobacterium viscosum*, *Geotrichum viscosum*, *Geotrichum candidum*, *Mucor javanicus*, *Mucor mihei*, *pig pancreas*, *pseudomonas* spp., *pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas cepacia*, *Rhizopus arrhizus*, *Rhizopus delemar*,
25 *Rhizopus niveus*, *Rhizopus oryzae*, *Aspergillus niger*, *Penicillium roquefortii*, *Penicillium camembertii* oder Esterase von *Bacillus* spp. und *Bacillus thermoglucosidasius*. Besonders bevorzugt ist *Candida antarctica* Lipase B. Die aufgeführten Enzyme sind kommerziell erhältlich, beispielsweise bei Novozymes Biotech Inc., Dänemark.

- 30 Bevorzugt setzt man das Enzym in immobilisierter Form ein, beispielsweise auf Kieselgel oder Lewatit®. Verfahren zur Immobilisierung von Enzymen sind an sich bekannt, beispielsweise aus Kurt Faber, „Biotransformations in organic chemistry“, 3. Auflage 1997, Springer Verlag, Kapitel 3.2 „Immobilization“ Seite 345-356. Immobilisierte Enzyme sind kommerziell erhältlich, beispielsweise bei Novozymes Biotech Inc., Däne-
35 mark.

- Die Menge an immobilisiertem eingesetztem Enzym beträgt 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 10 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Masse der insgesamt eingesetzten umzusetzenden Ausgangsmaterialien.

- 40 Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei Temperaturen über 60°C durchgeführt. Vorzugsweise arbeitet man bei Temperaturen von 100°C oder darunter. Bevorzugt sind

Temperaturen bis 80°C, ganz besonders bevorzugt von 62 bis 75°C und noch mehr bevorzugt von 65 bis 75°C.

- Das erfindungsgemäße Verfahren wird in Gegenwart eines Lösemittels durchgeführt.
- 5 Geeignet sind beispielsweise Kohlenwasserstoffe wie Paraffine oder Aromaten. Besonders geeignete Paraffine sind n-Heptan und Cyclohexan. Besonders geeignete Aromaten sind Toluol, ortho-Xylol, meta-Xylol, para-Xylol, Xylol als Isomerengemisch, Ethylbenzol, Chlorbenzol und ortho- und meta-Dichlorbenzol. Weiterhin sind ganz be-
- 10 sonders geeignet: Ether wie beispielsweise Dioxan oder Tetrahydrofuran und Ketone wie beispielsweise Methylethylketon und Methylisobutylketon.

- Die Menge an zugesetztem Lösemittel beträgt mindestens 5 Gew.-Teile, bezogen auf die Masse der eingesetzten umzusetzenden Ausgangsmaterialien, bevorzugt mindestens 50 Gew.-Teile und besonders bevorzugt mindestens 100 Gew.-Teile. Mengen von
- 15 über 10 000 Gew.-Teile Lösemittel sind nicht erwünscht, weil bei deutlich niedrigeren Konzentrationen die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich nachlässt, was zu unwirtschaftlichen langen Umsetzungsdauern führt.

- Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei Drücken oberhalb von 500 mbar durchgeführt. Bevorzugt ist die Umsetzung bei Atmosphärendruck oder leicht erhöhtem Druck, beispielsweise bis 1200 mbar. Man kann auch unter deutlich erhöhtem Druck arbeiten, beispielsweise bei Drücken bis 10 bar. Bevorzugt ist die Umsetzung bei Atmosphären-
- 20 druck.

- Die Umsetzungsdauer des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt üblicherweise 4 Stunden bis 6 Tage, bevorzugt 5 Stunden bis 5 Tage und besonders bevorzugt 8 Stunden bis 4 Tage.
- 25

- Nach beendeter Reaktion lassen sich die hochfunktionellen hyperverzweigten Polyester isolieren, beispielsweise durch Abfiltrieren des Enzyms und Einengen, wobei man das Einengen üblicherweise bei vermindertem Druck durchführt. Weitere gut geeignete Aufarbeitungsmethoden sind Ausfällen nach Zugabe von Wasser und anschließendes Waschen und Trocknen.
- 30

- Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen hochfunktionellen, hyperverzweigten Polyester, zeichnen sich durch besonders geringe Anteile an Verfärbungen und Verharzungen aus. Zur Definition von hyperverzweigten Polymeren siehe auch: P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 und A. Sunder et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, No.1, 1-8. Unter "hochfunktionell hyperverzweigt" wird im Zusammenhang mit der
- 35 vorliegenden Erfindung jedoch verstanden, dass der Verzweigungsgrad (Degree of branching), das heißt die mittlere Anzahl von dendritischen Verknüpfungen plus die
- 40 mittlere Anzahl von Endgruppen pro Molekül 10 – 99,9 %, bevorzugt 20 – 99 %, be-

sonders bevorzugt 30 – 90 % beträgt (siehe dazu H. Frey et al. Acta Polym. 1997, 48, 30).

Die erfindungsgemäßen Polyester haben ein Molekulargewicht M_w von 500 bis
5 50 000 g/mol, bevorzugt 1000 bis 20 000, besonders bevorzugt 1000 bis 19 000. Die
Polydispersität beträgt 1,2 bis 50, bevorzugt 1,4 bis 40, besonders bevorzugt 1,5 bis 30
und ganz besonders bevorzugt 1,5 bis 10. Sie sind üblicherweise gut löslich, d.h. man
kann klare Lösungen mit bis zu 50 Gew.-%, in einigen Fällen sogar bis zu 80 Gew.-%,
10 der erfindungsgemäßen Polyester in Tetrahydrofuran (THF), n-Butylacetat, Ethanol
und zahlreichen anderen Lösemitteln darstellen, ohne dass mit bloßem Auge Gelparti-
kel detektierbar sind.

Die erfindungsgemäßen hochfunktionellen hyperverzweigten Polyester sind carboxy-
terminiert, carboxy- und Hydroxylgruppen-terminiert und vorzugsweise Hydroxylgrup-
15 pen-terminiert.

Die Verhältnisse der Komponenten D1) zu D2) betragen vorzugsweise von 1 : 20 bis
20 : 1, insbesondere von 1 : 15 bis 15 : 1 und ganz besonders von 1 : 5 bis 5 : 1, wenn
diese in Mischung eingesetzt werden.

20 Bei den eingesetzten hyperverzweigten Polycarbonaten D1) / Polyestern D2) handelt
es sich um Partikel mit einer Größe von 20 – 500 nm. Diese Nanopartikel liegen im
Polymerblend fein verteilt vor, die Größe der Partikel im Compound beträgt von
20 bis 500 nm, vorzugsweise 50 – 300 nm.

25 Erfindungsgemäß kann als Komponente E) mindestens ein elektrisch leitfähiges Addi-
tiv verwendet werden. Vorzugsweise wird nur ein elektrisch leitfähiges Additiv einge-
setzt, gegebenenfalls können jedoch auch zwei oder mehrere elektrisch leitfähige Addi-
tive eingesetzt werden. Als elektrisch leitfähige Additive eignen sich beispielsweise
30 Carbon-Nanotubes, Graphit oder Leitruß. Vorzugsweise werden als Komponente E) in
den erfindungsgemäßen Formmassen Carbon-Nanotubes eingesetzt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung versteht man unter Carbon-Nanotubes kohlen-
stoffhaltige Makromoleküle, in denen der Kohlenstoff (hauptsächlich) Graphitstruktur
35 aufweist und die einzelnen Graphitschichten schlauchförmig angeordnet sind. Nanotu-
bes sowie deren Synthese sind in der Literatur bereits bekannt (beispielsweise J. Hu et
al., Acc. Chem. Res. 32 (1999), 435 – 445). Im Rahmen der vorliegenden Erfindung
kann grundsätzlich jegliche Art von Nanotubes eingesetzt werden.

40 Vorzugsweise beträgt der Durchmesser der einzelnen schlauchförmigen Graphit-
schichten (Graphitschläuche) 4 bis 12 nm, insbesondere 5 bis 10 nm. Nanotubes las-
sen sich prinzipiell in sogenannte single walled nanotubes (SWNTs; „einwändige“ Na-

notubes) und multiwalled nanotubes (MWNTs; „mehrwändige“ Nanotubes) unterscheiden. In den MWNTs sind somit mehrere Graphitschläuche übereinandergestülpt.

- 5 Ferner kann die äußere Form der Schläuche variieren, diese kann gleichförmigen Durchmesser innen und außen aufweisen, es sind aber auch knotenförmige Schläuche und wurmförmliche Strukturen (vermicular) herstellbar.

- 10 Das Aspektverhältnis (Länge des jeweiligen Graphitschlauches zu dessen Durchmesser) beträgt mindestens > 10 , vorzugsweise > 5 . Die Nanotubes haben eine Länge von mindestens 10 nm. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden als Komponente E) MWNTs bevorzugt. Insbesondere weisen die MWNTs ein Aspektverhältnis von ca. 1000 : 1 sowie eine Durchschnittslänge von ungefähr 10 000 nm auf.

- 15 Die spezifische Oberfläche gemäß BET beträgt in der Regel 50 bis 2000 m²/g, vorzugsweise von 200 bis 1200 m²/g. Die bei der katalytischen Herstellung entstehenden Unreinheiten (z.B. Metalloxide) betragen in der Regel gemäß HRTEM von 0,1 bis 12 %, vorzugsweise von 0,2 bis 10 %.

- 20 Geeignete Nanotubes können unter der Bezeichnung „multiwall“ von der Firma Hyperion Catalysis Int., Cambridge MA (USA) bezogen werden (siehe auch EP 205 556, EP 969 128, EP 270 666, US 6,844,061).

- 25 Als Leitruß kann jede gängige Form von Ruß eingesetzt werden, geeignet sind beispielsweise das Handelsprodukt Ketjenblack 300 der Firma Akzo.

- 30 Zur Leitfähigkeitsmodifizierung kann auch Leitruß eingesetzt werden. Bedingt durch graphitartige Schichten, die in amorphem Kohlenstoff eingebettet sind, leitet Ruß Elektronen (F. Camona, Ann. Chim. Fr. 13, 395 (1988)). Die Stromleitung erfolgt innerhalb der Aggregate aus Rußpartikeln und zwischen den Aggregaten, wenn die Abstände zwischen den Aggregaten klein genug sind. Um Leitfähigkeit bei möglichst geringer Dosierung zu erzielen, werden vorzugsweise Ruße mit anisotroper Struktur verwendet (G. Wehner, Advances in Plastics Technology, APT 2005, Paper 11, Katowice 2005). Bei solchen Rußen lagern sich die Primärpartikel zu anisotropen Strukturen zusammen, so dass die zum Erreichen der Leitfähigkeit nötigen Abstände der Rußpartikel in
35 Compounds schon bei vergleichsweise geringer Beladung erreicht wird (C. Van Bellingen, N. Probst, E. Grivei, Advances in Plastics Technology, APT 2005, Paper 13, Katowice 2005).

- 40 Geeignete Rußtypen weisen beispielsweise eine Öl-Absorption (gemessen nach ASTM D 2414-01) von mindestens 60 ml/100g, bevorzugt mehr als 90 ml/100 g auf. Die BET-Oberfläche geeigneter Produkte beträgt mehr als 50, bevorzugt mehr als 60 m²/g (gemessen nach ASTM D 3037-89). Auf der Rußoberfläche können sich verschiedene

funktionelle Gruppen befinden. Die Herstellung der Leitrüße kann nach verschiedenen Verfahren erfolgen (G. Wehner, Advances in Plastics Technology, APT 2005, Paper 11, Katowice 2005).

- 5 Weiterhin kann auch Graphit als Leitfähigkeitsadditiv verwendet werden. Unter Graphit versteht man eine Modifikation des Kohlenstoffs wie sie beispielsweise in A. F. Holle-
mann, E. Wieberg, N. Wieberg, „Lehrbuch der anorganischen Chemie“, 91.-100. Aufl.,
S 701-702 beschrieben ist. Graphit besteht aus planaren Kohlenstoffschichten, die
10 übereinander angeordnet sind. Graphit kann durch mahlen zerkleinert werden. Die
Partikelgröße liegt im Bereich von 0,01 µm bis 1 mm, bevorzugt im Bereich 1 bis 250
µm.

- Der Anteil der Komponente E) an den erfindungsgemäßen Formmassen beträgt 0 bis
15 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 14 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,5 bis 13 Gew.-%,
15 bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmasse.

- Als Komponente F) können die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen in
Mengen bis zu 30, vorzugsweise bis zu 25 Gew.-% weitere Zusatzstoffe wie Stabilisa-
toren, Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung und Zersetzung durch
20 ultraviolettes Licht, Gleit- und Entformungsmittel, Färbemittel wie Farbstoffe und Pig-
mente, Keimbildungsmittel, Weichmacher usw. enthalten.

- Als Komponente F) können die erfindungsgemäßen Formmassen 0 bis 5, vorzugswei-
se 0,05 bis 3 und insbesondere 0,1 bis 2 Gew.-% mindestens eines Esters oder Amids
25 gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Carbonsäuren mit 10 bis 40, bevorzugt 16
bis 22 C-Atomen mit aliphatischen gesättigten Alkoholen oder Aminen mit 2 bis 40,
vorzugsweise 2 bis 6 C-Atomen enthalten.

- Die Carbonsäuren können 1- oder 2-wertig sein. Als Beispiele seien Pelargonsäure,
30 Palmitinsäure, Laurinsäure, Margarinsäure, Dodecandisäure, Behensäure und beson-
ders bevorzugt Stearinsäure, Caprinsäure sowie Montansäure (Mischung von Fettsäu-
ren mit 30 bis 40 C-Atomen) genannt.

- Die aliphatischen Alkohole können 1- bis 4-wertig sein. Beispiele für Alkohole sind n-
35 Butanol, n-Octanol, Stearylalkohol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Neopentylglykol,
Pentaerythrit, wobei Glycerin und Pentaerythrit bevorzugt sind.

- Die aliphatischen Amine können 1- bis 3-wertig sein. Beispiele hierfür sind Stearylamin,
Ethylendiamin, Propylendiamin, Hexamethyldiamin, Di(6-Aminohexyl)amin, wobei
40 Ethylendiamin und Hexamethyldiamin besonders bevorzugt sind. Bevorzugte Ester
oder Amide sind entsprechend Glycerindistearat, Glycerintristearat, Ethylendiamin-

distearat, Glycerinmonopalmitrat, Glycerintrilaurat, Glycerinmonobehenat und Pentaerythritetetrastearat.

Es können auch Mischungen verschiedener Ester oder Amide oder Ester mit Amiden in Kombination eingesetzt werden, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.

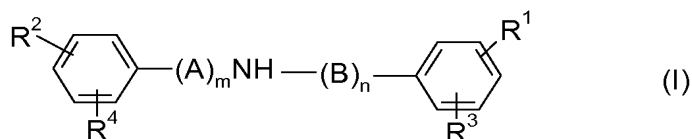
Als Beispiele für Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren sind sterisch gehinderte Phenole und/oder Phosphite, Hydrochinone, aromatische sekundäre Amine wie Diphenylamine, verschiedene substituierte Vertreter dieser Gruppen und deren Mischungen in Konzentrationen bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der thermoplastischen Formmassen genannt.

Als UV-Stabilisatoren, die im allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse, verwendet werden, seien verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone genannt.

Es können anorganische Pigmente, wie Titandioxid, Ultramarinblau, Eisenoxid und Ruß, weiterhin organische Pigmente, wie Phthalocyanine, Chinacridone, Perylene sowie Farbstoffe, wie Nigrosin und Anthrachinone als Farbmittel zugesetzt werden.

Als Keimbildungsmittel können Natriumphenylphosphinat, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid sowie bevorzugt Talkum eingesetzt werden.

Bevorzugte Stabilisatoren sind aromatische sekundäre Amine in Mengen bis zu 2, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 und insbesondere 0,7 bis 1 Gew.-%, gemäß der allgemeinen Formel I:



wobei

$m, n = 0$ oder 1 ,

A und B = durch C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl substituiertes tertiäres C-Atom,

$\text{R}^1, \text{R}^2 =$ Wasserstoff oder eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe in ortho- oder para-Stellung, welcher gegebenenfalls substituiert sein kann durch 1 bis 3 Phenylreste, Halogen, Carboxylgruppe oder ein Übergangsmetallsalz dieser Carboxylgruppe, und

$\text{R}^3, \text{R}^4 =$ Wasserstoff oder ein Methylrest in ortho- oder para-Position, wenn m plus n für 1 steht oder eine tertiäre C_3 - C_9 -Alkylgruppe in ortho- oder Para-Position,

welche gegebenenfalls durch 1 bis 3 Phenylreste substituiert sein kann, wenn m plus n für 0 oder 1 steht, bedeuten.

- 5 Bevorzugte Reste A oder B sind symmetrisch substituierte tertiäre Kohlenstoffatome, wobei dimethylsubstituierter tertiärer Kohlenstoff besonders bevorzugt ist. Ebenso bevorzugt sind tertiäre Kohlenstoffe, welche 1 bis 3 Phenylgruppen als Substituenten aufweisen.
- 10 Bevorzugte Reste R¹ oder R² sind para t-butyl oder tetramethylsubstituiertes n-Butyl, wobei die Methylgruppen vorzugsweise durch 1 bis 3 Phenylgruppen ersetzt sein können. Bevorzugte Halogene sind Chlor und Brom. Übergangsmetalle sind beispielsweise - welche mit R¹ oder R² = Carboxyl Übergangsmetallsalze bilden können.
- 15 Bevorzugte Reste R³ oder R⁴ sind für m plus n = 2 Wasserstoff, sowie für m plus n = 0 oder 1 ein t-Butylrest in ortho- oder para-Position, welcher insbesondere durch 1 bis 3 Phenylreste substituiert sein kann.

Beispiele für sekundäre aromatische Amine F) sind

20

4,4'-Bis(α,α' - tertiäroctyl)diphenylamin
 4,4'-Bis(α,α -dimethylbenzyl)diphenylamin
 4,4'-Bis(α -methylbenzhydryl)diphenylamin
 4-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)4'-triphenylmethyldiphenylamin

25

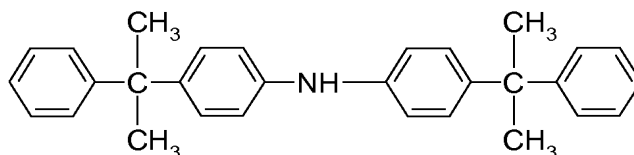
4,4'-Bis(α,α -p-trimethylbenzyl)diphenylamin
 2,4,4'-Tris(α,α -dimethylbenzyl)diphenylamin
 2,2'-Dibromo,4,4'- bis(α,α -dimethyl benzy1)diphenylamin
 4,4'-Bis(α,α -dimethylbenzyl)-2-carboxydiphenylamini-nickel-4,4'-bis(α,α -dimethylbenzyl)-diphenylamin

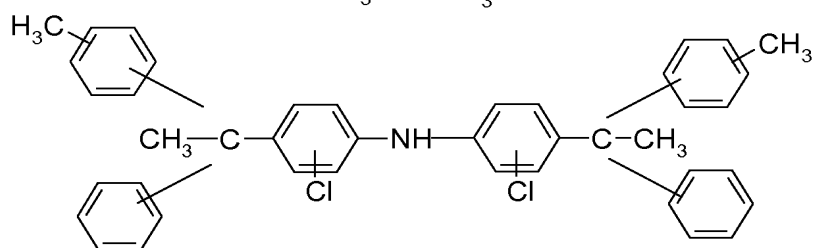
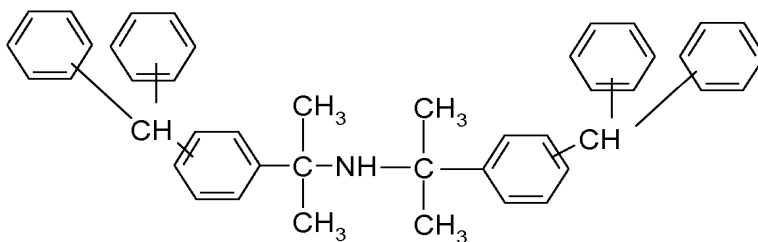
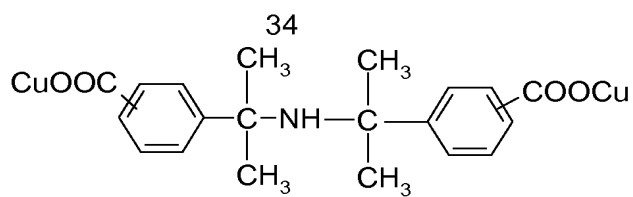
30

2-sec-Butyl-4,4'-bis(α,α -dimethylbenzyl)diphenylamin
 4,4'-Bis(α,α -dimethylbenzyl)-2-(α -methlheptyl)diphenylamin
 2-(α -Methylpentyl)4,4'-ditrityldiphenylamin
 4- α,α -Dimethylbenzyl-4'-isopropoxydiphenylamin
 2-(α -Methylheptyl)-4'-(α,α -dimethylbenzyl)diphenylamin

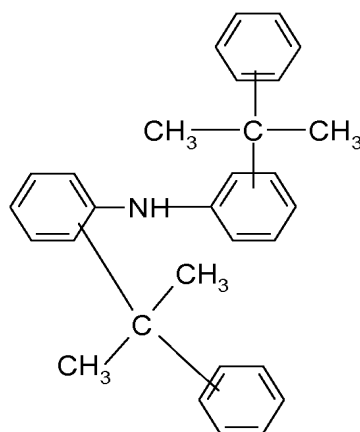
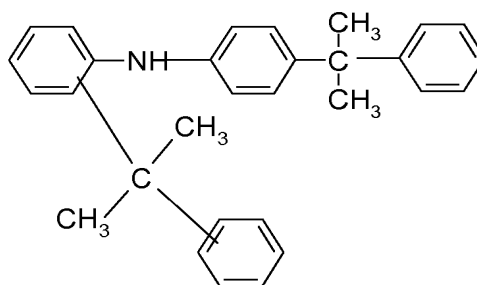
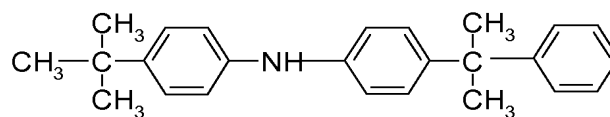
35

2-(α -Methylpentyl)-4'- trityldiphenylamin
 4,4'-Bis(tertiary-butyl)diphenylamin sowie:



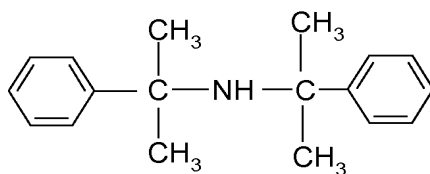
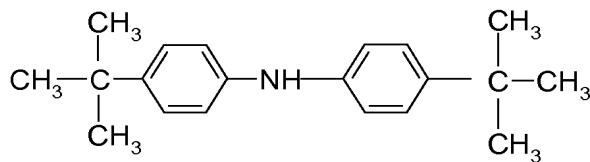
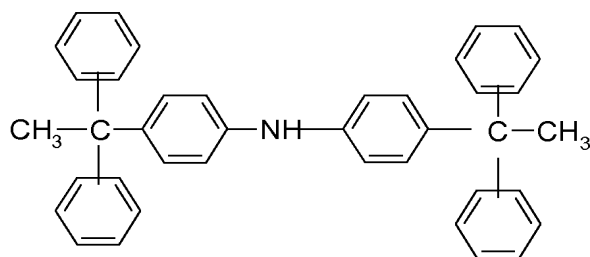


5

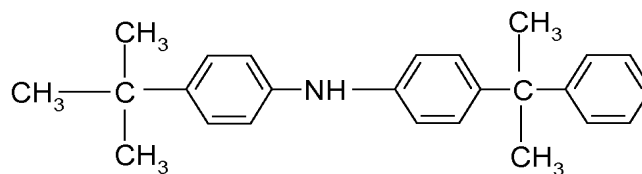
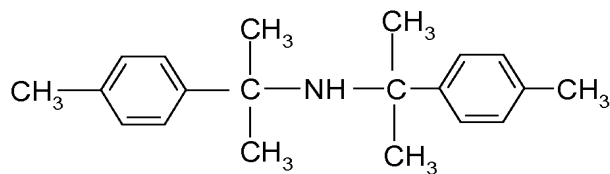


10

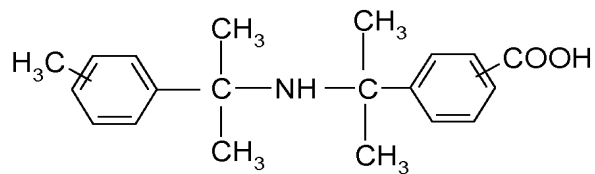
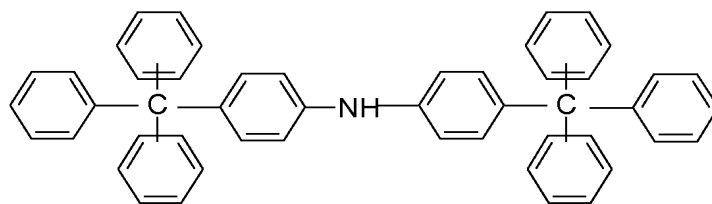
35



5

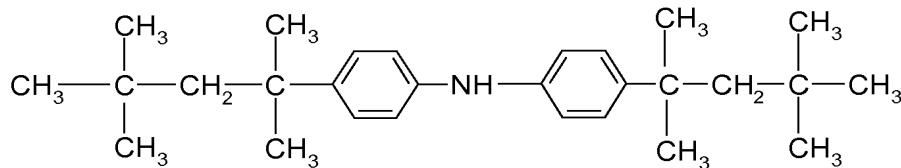


10



15

36



- Die Herstellung erfolgt gemäß den in der BE-A 67/05 00 120 und CA-A 9 63 594 beschriebenen Verfahren. Bevorzugte sekundäre aromatische Amine sind Diphenylamin und dessen Derivate, welche als Naugard® (Firma Uniroyal) im Handel erhältlich sind.
- 5 Diese sind in Kombination mit bis zu 2000, vorzugsweise 100 bis 2000, bevorzugt 200 bis 500 und insbesondere 200 bis 400 ppm mindestens einer phosphorhaltigen anorganischen Säure oder deren Derivate bevorzugt.
- 10 Bevorzugte Säuren sind hypophosphorige Säure, phosphorige Säure oder Phosphorsäure sowie deren Salze mit Alkalimetallen, wobei Natrium und Kalium besonders bevorzugt sind. Bevorzugte Mischungen sind insbesondere hypophosphorige und phosphorige Säure bzw. deren Alkalimetallsalze im Verhältnis 3:1 bis 1:3. Unter organischen Derivaten dieser Säuren sollen vorzugsweise Esterderivate oben genannter
- 15 Säuren verstanden werden.

- Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, in dem man die Ausgangskomponenten in üblichen Mischvorrichtungen wie Schneckenextrudern, Brabender-Mühlen oder Banbury-Mühlen
- 20 mischt und anschließend extrudiert. Nach der Extrusion kann das Extrudat abgekühlt und zerkleinert werden. Es können auch einzelne Komponenten vorgemischt werden und dann die restlichen Ausgangsstoffe einzeln und/oder ebenfalls gemischt hinzugegeben werden. Die Mischtemperaturen liegen in der Regel bei 230 bis 320°C.
- 25 Nach einer weiteren bevorzugten Arbeitsweise können die Komponenten B) bis D) sowie gegebenenfalls E) und F) mit einem Präpolymeren gemischt, konfektioniert und granuliert werden. Das erhaltene Granulat wird in fester Phase anschließend unter Inertgas kontinuierlich oder diskontinuierlich bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes der Komponente A) bis zur gewünschten Viskosität kondensiert.

- 30 Die erfindungsgemäßen Formmassen zeichnen sich durch gute Kerbschlagzähigkeit, verbesserte Fließfähigkeit und überraschenderweise durch hohe Duktilität bei -30°C aus. Außerdem weisen die erfindungsgemäßen Formmassen eine höhere Wärmeformbeständigkeit (HDT B) auf.

- 35 Diese eignen sich zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern jeglicher Art. Nachfolgend sind einige Beispiele genannt: Zylinderkopfhauben, Motorradabdeckungen, Ansaugrohre, Ladeluftkühlerkappen, Steckverbinder, Zahnräder, Lüfterräder, Kühlwasserkästen.

Im Auto-Innenraum ist eine Verwendung für Armaturentafeln, Lenkstockschalter, Sitzteile, Kopfstützen, Mittelkonsolen, Getriebe-Komponenten und Türmodule, im Auto-Außenraum für Türgriffe, Außenspiegelkomponenten, Scheibenwischerkomponenten, Scheibenwischerschutzhäuser, Ziergitter, Dachreling, Schiebedachrahmen, Motorabdeckungen, Zylinderkopfhauben, Ansaugrohre, Scheibenwischer sowie Karosserieaußenteile wie Kotflügel, Türverkleidung, Heckklappen, Spoiler, Seitenteile, Dachmodule und Motorhauben.

10 Beispiele

Herstellung und Prüfung der Formmassen

Die Wärmeformbeständigkeit der Proben wurde nach ISO 75 (HDT B) ermittelt (Belastung 0,45 MPa, Temperatursteigerung von 50 K je Stunde, an ISO-Stäben). Die Kerbschlagzähigkeit der Produkte wurde nach ISO 179 1eA bestimmt.

Die Duktilität der Produkte wurde anhand des Durchstoßversuchs nach ISO 6603 charakterisiert. Dabei wird neben der Gesamtenergieaufnahme (Ws) auch die Gesamtverformung (St) bestimmt. Die Prüfung wurde an Platten der Dicke 60*60*3 mm durchgeführt.

Der spezifische Oberflächenwiderstand wurde nach IEC 60093 mit Leitsilber-Strichelektroden (Länge = 50 mm/Abstand = 5 mm) und Gegenelektrode in Normklima (23°C/50 % r.H.) gemessen. Die Proben lagerten vor den Messungen 7 Tage in Normklima (23°C/50 % r.F.).

Die Viskositätszahl der Polyamide wurde nach DIN 53727 an 0,5 gew.-%igen Lösungen in 96 Gew.-% Schwefelsäure gemessen.

30

Komponente A1

Als Komponente A1 wurde ein teilaromatisches Copolyamid 6/6T (Verhältnis 30:70) eingesetzt mit einer VZ von 130 ml/g gemäß ISO 307.

35

Komponente B1

Tafmer®MH 7101: Ethylen-1-Buten-Copolymer mit 67,9 Gew.-% Ethylen; 31,6 Gew.-% Buten und 0,5 Gew.-% Maleinsäure funktionalisiert.

40

Komponente B2

Fusabond® N NM493D der Firma DuPont, Ethylen-Octen-Copolymer mit Maleinsäureanhydrid funktionalisiert, MFR 1,6 g/10' (D1238, 190°C/2,16 kg).

5

Komponente BV

Ethylen-Propylen-Kautschuk, mit 0,7 Gew.-% Maleinsäure/Maleinsäureanhydrid modifiziert, gekennzeichnet durch einen MFI-Wert von 3 g pro 10 min (gemessen bei 2,16 kg/230°C).

10

Komponente C

Talk, z.B. Talkum IT-Extra der Fa. Omya. $X_{10} = 1,7 \mu\text{m}$. $X_{90} = 10,8 \mu\text{m}$ (gemessen mittels Laserbeugung, wobei die Mineralien in einer Suspensionszelle in einem VE-Wasser/1 % CV K8-Tensidgemisch (Vertreiber: CV-Chemievertrieb, Hannover) homogenisiert wurden (Magnetrührer, 60 rpm).

15

Komponente D

20

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Der multifunktionelle Alkohol, Diethylcarbonat und 0,15 Gew.-% Kaliumcarbonat als Katalysator (Menge bezogen auf Menge Alkohol) wurden nach den Ansatzmengen gemäß Tabelle 1 in einem Dreihalskolben, ausgestattet mit Rührer, Rückflusskühler und Innenthermometer vorgelegt, die Mischung auf 140°C erwärmt, und 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Mit fortschreitender Reaktionsdauer reduzierte sich dabei die Temperatur des Reaktionsgemisches bedingt durch die einsetzende Siedekühlung des freigesetzten Ethanols. Nun wurde der Rückflusskühler gegen einen absteigenden Kühler getauscht, bezogen auf die Äquivalentmenge Katalysator ein Äquivalent Phosphorsäure zugegeben, Ethanol abdestilliert und die Temperatur des Reaktionsgemisches langsam bis auf 160°C erhöht. Der abdestillierte Alkohol wurde in einem gekühlten Rundkolben gesammelt, ausgewogen und der Umsatz so gegenüber dem theoretisch möglichen Vollumsatz prozentual ermittelt (siehe Tabelle 1).

25

30

35

Anschließend wurde bei 160°C über einen Zeitraum von 1 h trockener Stickstoff durch das Reaktionsgemisch geleitet, um noch vorhandene Restmengen von Monomeren zu entfernen. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt.

40

Analytik der erfindungsgemäßen Polycarbonate:

Die Polycarbonate wurden per Gelpermeationschromatographie mit einem Refraktometer als Detektor analysiert. Als mobile Phase wurde Dimethylacetamid verwendet, als Standard zur Bestimmung des Molekulargewichts wurde Polymethylmethacrylat (PMMA) eingesetzt.

5

Die Bestimmung der OH-Zahl erfolgte nach DIN 53240, Teil 2.

Tabelle 1: Einsatzstoffe und Endprodukte

Bsp. Nr.	Alkohol	Molverhältnis Alkohol zu Carbonat	Destillat, Alkoholmenge bez. auf Vollumsatz mol-%	Molekulargewicht Produkt (g/mol) Mw Mn	OH-Zahl Produkt (mg KOH/g) nach DIN 53240, Teil 2
1	TMP x 1,2 PO	1:1	72	2300 1500	400

TMP = Trimethylolpropan

10 PO = Propylenoxid

Die Bezeichnung „TMP x 1,2 PO“ beschreibt darin ein Produkt, das je mol Trimethylolpropan mit durchschnittlich 1,2 mol Propylenoxid umgesetzt worden ist, analog handelt es sich „TMP x 12 EO“ um ein Produkt, das je mol Trimethylolpropan mit durchschnittlich 12 mol Ethylenoxid umgesetzt worden ist.

15

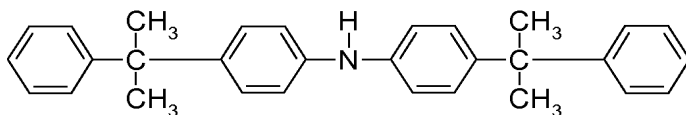
Komponente E1

20 Leitrüß Ensaco 250 der Fa. Timcal, charakterisiert durch eine Porosität von 170 kg/m³, bestimmt nach ASTM D1539-99.

Komponente F1

Naugard®445

25 4,4'-Bis(alpha, alpha-dimethylbenzyl)diphenylamin
CAS Number: 10081-67-1



30 Komponente F2

Na-Hypophosphit

Komponente F3

Caesit®AV 40, Fa. Bärlocher: Ca-Stearat

5

Komponente F4

Pentaerythritetrastearat

10 Herstellung der Produkte

Die Komponenten wurden in einem Zweiwellenextruder bei einer Massetemperatur von 300 bis 330°C gemischt. Die Schmelze wurde durch ein Wasserbad geleitet und granuliert.

15

Die Probekörper wurden bei einer Massetemperatur von 330°C und einer Werkzeugtemperatur von 100°C hergestellt.

20 Die Ergebnisse der Prüfungen und Zusammensetzungen der Formmassen sind in der Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2:

Formmasse	2	V3	4	5	V6	V7
A1	72,7	69,4	69,1	69,1	72,5	69,1
B1	15,8	16	15,8	-	-	-
B2	-	-	-	15,8	-	-
B/V	-	-	-	-	15,8	15,8
C	9,4	7	7	7	9,6	7
D1	0,5	-	0,5	0,5	0,5	0,5
E1	-	6	6	6	-	6
F1	0,78	0,78	0,78	0,78	0,78	0,78
F2	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
F3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
F4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
HDT B [°C]	172	158	169	171	167	159
MVI [ml/10']	19,2	7,2	9,1	14,1	21,2	17,2
ak, RT [kJ/m²]	13,8	11,1	11,3	10,7	9,7	6,9
spez. Ober-	$> 10^{15}$	$3 \cdot 10^{13}$	$4 \cdot 10^{13}$	$4 \cdot 10^{13}$	$> 10^{15}$	$3 \cdot 10^{13}$

flächen- widerstand [Ohm]						
Ws, -30°C [Nm]	89	58	88	81	54	23
S _t , -30°C [mm]	14,8	13,7	16,1	16,4	11,7	7,8

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen enthaltend
 - 5 A) 40 bis 96 Gew.-% eines teilaromatischen Polyamids,
 - B) 2 bis 30 Gew.-% eines Copolymerisates aus
 - 10 B₁) 35 bis 89,9 Gew.-% Ethylen,
 - B₂) 10 bis 60 Gew.-% 1-Octen oder 1-Buten oder Propylen oder deren Mischungen und
 - 15 B₃) 0,05 bis 5 Gew.-% funktioneller Monomere, wobei die funktionellen Monomeren ausgewählt sind aus der Gruppe der Carbonsäure-, Carbonsäureanhydrid-, Carbonsäureester-, Carbonsäureamid-, Carbonsäureimid-, Amino-, Hydroxyl-, Epoxid-, Urethan- oder Oxazolingruppen oder deren Mischungen,
 - 20 C) 1 bis 50 Gew.-% faser- oder teilchenförmiger Füllstoffe oder deren Mischungen
 - D) 0,1 bis 10 Gew.-%
 - 25 D₁) mindestens eines hoch- oder hyperverzweigten Polycarbonates mit einer OH-Zahl von 1 bis 600 mg KOH/g Polycarbonat (gemäß DIN 53240, Teil 2) oder
 - D₂) mindestens eines hoch- oder hyperverzweigten Polyesters des Typs A_xB_y mit x mindestens 1,1 und y mindestens 2,1 oder deren Mischungen,
 - 30 E) 0 bis 15 Gew.-% eines elektrisch leitfähigen Additivs,
 - F) 0 bis 30 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe,
 - 35 wobei die Summe der Gewichtsprozente der Komponenten A) bis F) 100 % ergibt.
2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, enthaltend als Komponente B₃)
 - 40 0,05 bis 5 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure oder eines funktionellen Derivates einer solchen Säure.

3. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 oder 2, enthaltend als Komponente E) Carbonnanotubes oder Ruß oder Graphit oder deren Mischungen.
- 5 4. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3, in denen die Komponente D₁) ein Zahlenmittel des Molekulargewichtes M_n von 100 bis 15.000 g/mol aufweist.
- 10 5. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 4, in denen die Komponente D₁) eine Glasübergangstemperatur T_g von -80°C bis 140°C aufweist.
- 15 6. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 5, in denen die Komponente D₁) eine Viskosität (mPas) bei 23°C (gemäß DIN 53019) von 50 bis 200.000 aufweist.
- 20 7. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 6, in denen die Komponente D₂) ein Zahlenmittel des Molekulargewichtes M_n von 300 bis 30.000 g/mol aufweist.
- 25 8. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 7, in denen die Komponente D₂) eine Glasübergangstemperatur T_g von -50°C bis 140°C aufweist.
- 30 9. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 8, in denen die Komponente D₂) eine OH-Zahl (gemäß DIN 53240) von 0 bis 600 mg KOH/g Polyester aufweist.
- 30 10. Thermoplastische Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 9, in denen die Komponente D₂) eine COOH-Zahl (gemäß DIN 53240) von 0 bis 600 mg KOH/g Polyester aufweist.
- 35 11. Verwendung der thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 10 zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern jeglicher Art.
12. Fasern, Folien, Formkörper, erhältlich aus den thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 10.